

WPI Acc No: 1973-64078U/ 197343

Diazophotographic material - contg specifically sensitised photolytic aromatic diazonium cpds

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2215474	A			197343	B	
DE 2215474	B	19770901			197736	

Priority Applications (No Type Date): DE 2215474 A 19720329

Abstract (Basic): DE 2215474 A

Diazophotographic photosensitive material for diazophotographic process in which exposure can be effected with visible light contains a photolytic aromatic diazo cpd. and also a cpd. having 1 of the formula (I) to (IV): R¹CSNR²R³ (I) (where R¹ is alkyl, alkoxy, acyl, aryl, aryloxy, aralkyl, aroyl, alkylthio, phenylthio, opt. substd. amino; R² and R³ are opt. same and denote H, alkyl, acyl, aryl, aralkyl or aroyl); R⁴-SO₂X (II) (where X is H or an (in)org. cation, and R⁴ is alkyl, aryl or aralkyl), a heterocyclic cpd. with 2 or 3 N atoms in one ring, and with 2 or 3 rings (III); or cpd. (IV) (where Y is S, N, O, C or Se, and Z is an opt. satd. chain of 2 or 3 N and/or C atoms forming a 5- or 6-membered ring with Y and N atom), and also a dye sensitiser

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Offenlegungsschrift 2 215 474

Aktenzeichen: P 22 15 474.1-51

Anmeldetag: 29. März 1972

Offenlegungstag: 11. Oktober 1973

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Diazophotographisches Verfahren und Material

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Canon K.K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Inoue, Eiichi; Kokado, Hiroshi; Yamase, Toshihiro; Tokio

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Canon Kabushiki Kaisha

30-2, 3-chome, Shimomaruko, Ohta-ku
Tokyo, JapanDiazographisches Verfahren und Material

Die Erfindung betrifft ein diazographisches Verfahren und insbesondere ein diazographisches Verfahren, bei dem ein im sichtbaren Gebiet empfindliches diazographisches photoempfindliches Material, das eine photolytische aromatische Diazoverbindung, die einer spezifischen (intrinsic) Sensibilisierung (Sensibilisierung der Empfindlichkeit gegenüber ultravioletter Strahlung) und einer Spektralsensibilisierung unterworfen wurde, enthält, verwendet wird.

Es ist bekannt, für die Diazographie die Photolyse aromatischer Diazoverbindungen, wie von Diazoniumsalzen, Metallkomplexen davon und Diazosulfonaten, zu verwerten und gewünschtenfalls durch Kupplungskomponenten ein Farbstoffbild, Druckbild oder Vesikularbild zu bilden. Beispielsweise sind diazographische Verfahren bekannt, bei denen eine photolytische Diazoverbindung, eine Kupplungskomponente und ein Kupplungsinhibitor verwendet werden. Diese diazographischen Verfahren können in Naßverfahren und Trockenverfahren unterteilt werden. Bei den Naßverfahren wird ein photoempfindliches Papier mit einer photolytischen Diazoverbindung enthaltenden Über-

309841/1024

zug bildweise belichtet und dann mit einer Lösung einer Kupplungskomponente behandelt. Bei den Trockenverfahren wird ein photoempfindliches Papier mit einem Überzug, der eine photolytische Diazoverbindung, eine Kupplungskomponente, einen Kupplungsinhibitor und andere Komponenten enthält, bildweise belichtet und dann mit gasförmigem Ammoniak entwickelt.

Weiterhin ist ein diazophotographisches Verfahren bekannt, bei dem ein Gemisch aus einer photolytischen Azoverbindung mit einem thermoplastischen Bindemittel bildweise belichtet und anschließend erwärmt wird, um ein Lichtdispersionsbild zu bilden.

Neben den oben erwähnten Verfahren gibt es noch eine ganze Anzahl weiterer diazophotographischer Verfahren.

Für die Photolyse der photolytischen aromatischen Diazoverbindung ist jedoch eine unvorteilhaft große Lichtenergie erforderlich, und das Spektrum der Photoempfindlichkeit liegt im ultravioletten Gebiet. D.h. die üblichen diazophotographischen Verfahren werden mit einem ultraviolett empfindlichen Diazotypiematerial (printing-out material) durchgeführt, das gewöhnlich eine unvorteilhaft niedrige Empfindlichkeit besitzt.

Diazophotographische Verfahren sind seit langen Jahren in Gebrauch; jedoch ist eine spezifische Sensibilisierung oder eine Spektralsensibilisierung noch nicht mit Erfolg angewandt worden.

Aufgabe der Erfindung ist eine Erhöhung der spezifischen (intrinsic) Sensibilisierung und der Spektralsensibilisierung photolytischer aromatischer Diazoverbindungen bei der Photolyse und die Entwicklung eines diazophotographischen Verfahrens, bei dem die Belichtung mit sichtbarem Licht erfolgen kann.

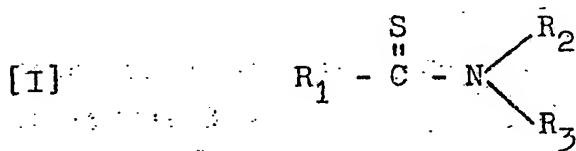
Es wurde gefunden, daß die Photoempfindlichkeit photolytischer aro-

309841/1024

matischer Diazoverbindungen, die in herkömmlichen diazophotographischen Verfahren verwendet werden, durch den Zusatz einer der weiter unten genannten Verbindungen erhöht werden kann, und weiterhin, daß die Zugabe von Silberhalogenid- oder Farbstoffsensibilisatoren, wie sie für die Spektralsensibilisierung in der Elektrophotographie, beispielsweise für die Spektralsensibilisierung von Zinkoxyd, verwendet werden, den Diazoverbindungen eine Empfindlichkeit gegen sichtbares Licht verleiht.

Diese Entdeckung ist mit Hinblick auf die allgemeine Annahme, daß eine Farbstoffsensibilisierung photolytischer aromatischer Diazoverbindungen nicht möglich ist, unerwartet.

Gegenstand der Erfindung ist ein diazophotographisches Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Lichtmuster von sichtbarem Licht auf ein diazophotographisches photoempfindliches Material mit einer photoempfindlichen Schicht, die eine photolytische aromatische Diazoverbindung zusammen mit einer der unten aufgeführten Verbindungen [I], [II], [III] oder [IV] und einen Farbstoffsensibilisator enthält, anwendet und die photolytische aromatische Diazoverbindung entsprechend dem aus dunklen und hellen Teilen bestehenden Original photolysiert:



in der R_1 Alkyl, Alkoxy, Acyl, Aryl, Aryloxy, Aralkyl, Aroyl, Alkylthio, Phenylthio, Amino oder substituiertes Amino bedeutet, und

R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Acyl, Aryl, Aralkyl oder Aroyl bedeuten,

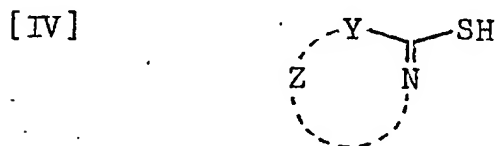
309841/1024

[II] $R_4 - SO_2X$

in der X Wasserstoff, ein anorganisches Kation, wie ein metallisches Kation oder ein Ammoniumion, oder ein organisches Kation bedeutet, und

R_4 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

[III] eine heterocyclische Verbindung mit zwei oder drei Stickstoffatomen in einem Ring und mit zwei oder drei Ringen,



in der Y S, N, O, C oder Se ist,

Z eine gesättigte oder ungesättigte Kette aus zwei oder drei Kohlenstoff- und bzw. oder Stickstoffatomen, die zusammen mit Y und dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet, ist,

und der Ring substituiert und bzw. oder an Benzolkern an kondensiert sein kann.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein diazophotoempfindliches Material, das eine photolytische aromatische Diazoverbindung und wenigstens eine Verbindung der obigen Gruppen [I] bis [IV] enthält.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein diazophotoempfindliches Material, das eine photolytische aromatische Diazoverbindung, wenigstens eine Verbindung einer der obigen Gruppen [I] bis [IV] und einen Farbstoffsensibilisator enthält.

309841/1024

Eine der Aufgaben der Erfindung ist die Entwicklung eines hochempfindlichen Diazophotographieverfahrens, bei dem die bildweise Belichtung mit sichtbarem Licht, das in herkömmlichen Diazophotographieverfahren nicht verwendet werden kann, erfolgen kann.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines hochempfindlichen diazophotographischen photoempfindlichen Materials, das gegen sichtbares Licht empfindlich ist und eine photolytische aromatische Diazoverbindung, deren spezifische und Spektral-Empfindlichkeit gegen Photolyse verbessert ist, enthält.

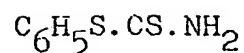
309841/1024

Typische Vertreter der Verbindungen der obigen allgemeinen Formel [I] sind:

(1) Thioacetamid	CH_3CSNH_2
(2) Thio-n-butyrylamid	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{CSNH}_2$
(3) Thio-i-butyrylamid	$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{CSNH}_2$
(4) Thiopelargonylamid	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CSNH}_2$
(5) Thioacetanilid	$\text{CH}_3\text{CSNHC}_6\text{H}_5$
(6) N-Methyl-thioacetamid	$\text{CH}_3\text{CSNHCH}_3$
(7) N-Dimethyl-thioacetamid	$\text{CH}_3\text{CSN}(\text{CH}_3)_2$
(8) Thioharnstoff	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$
(9) Phenylthioharnstoff	$\text{H}_2\text{NSC}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$
(10) Tetramethyl-thioharnstoff	$(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$
(11) Trimethyl-thioharnstoff	$(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHCH}_3$
(12) 1,3-Diäthyl-thioharnstoff	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$
(13) 1-Methyl-3-octyl-thioharnstoff	$\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$
(14) 1,3-Dibutyl-thioharnstoff	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$
(15) Acetyl-thioharnstoff	$\text{CH}_3\text{CONH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(16) Benzoyl-thioharnstoff	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(17) Thiobenzamid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNH}_2$
(18) p-Methyl-thiobenzoylamid	$\text{p-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(19) Methyl-thioncarbammat	$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(20) 2-Oxo-thiopropionylamid	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(21) Phenyl-thioncarbammat	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(22) 2-Phenyl-thioacetamid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(23) 2-Phenyl-2-oxo-thioacetamid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(24) N-Benzyl-thioacetamid	$\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
(25) N-Benzoyl-thioacetamid	$\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
(26) N-Acetyl-thioacetamid	$\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$
(27) Methyl-dithiocarbamat	$\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
(28) Butyl-dithiocarbamat	$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$

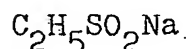
309841/1024

(29) Phenyl-dithiocarbamat

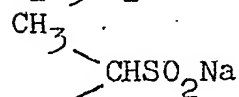


Beispiele für Verbindungen der Formel II sind die folgenden Sulfinsäuren und Sulfinat:

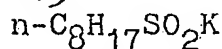
(1) Natriumäthylsulfinat



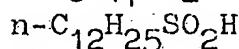
(2) Natriumisopropylsulfinat



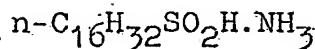
(3) Kalium-n-octylsulfinat



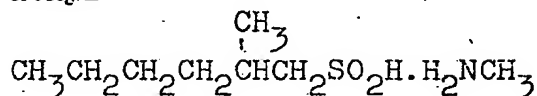
(4) n-Dodecylsulfinsäure



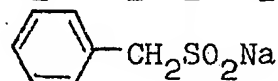
(5) Ammonium-n-hexadecylsulfinat



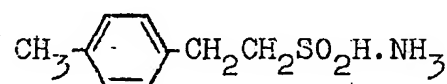
(6) N-Methyl-ammonium-2-äthyl-1-hexylsulfinat



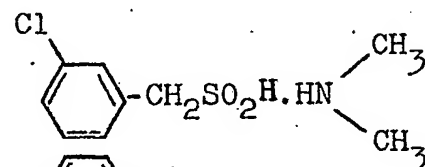
(7) Natriumbenzylsulfinat



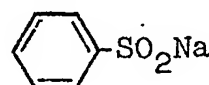
(8) Ammonium-p-toluyläthylsulfinat



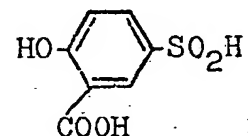
(9) N,N-Dimethyl-ammonium-m-chlor-benzylsulfinat



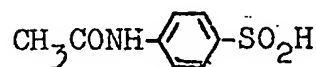
(10) Natriumbenzolsulfinat


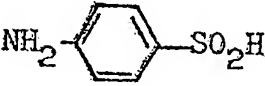
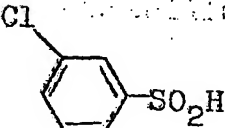
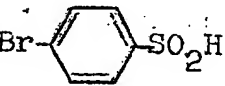
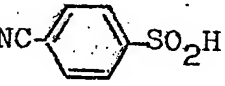
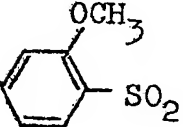
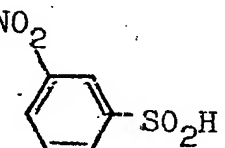
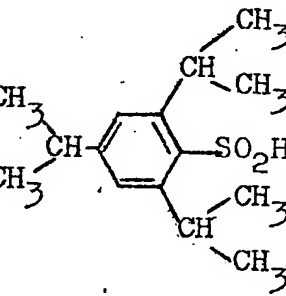
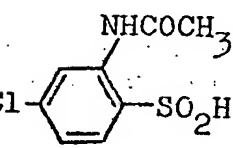


(11) 5-Salicylsulfinsäure



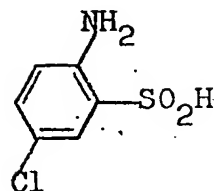
(12) p-Acetamidobenzol-sulfinsäure



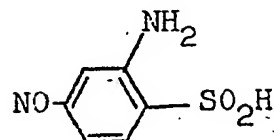
- (13) Natrium-p-toluolsulfinat 
- (14) p-Aminobenzolsulfinsäure 
- (15) m-Chlorbenzolsulfinsäure 
- (16) p-Brombenzolsulfinsäure 
- (17) p-Cyanobenzolsulfinsäure 
- (18) o-Methoxybenzolsulfinsäure 
- (19) m-Nitrobenzolsulfinsäure 
- (20) 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfinsäure 
- (21) 2-Acetamid-4-chlorbenzolsulfinsäure 

309841/1024

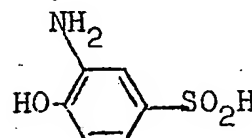
- (22) 2-Amino-5-chlorbenzol-sulfinsäure



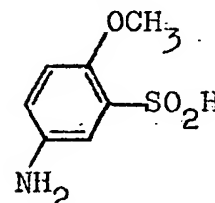
- (23) 2-Amino-4-nitrobenzol-sulfinsäure



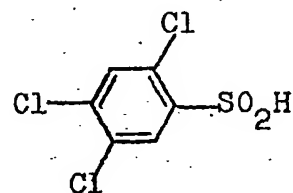
- (24) 3-Amino-4-hydroxybenzol-sulfinsäure



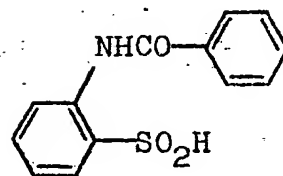
- (25) 5-Amino-2-methoxybenzol-sulfinsäure



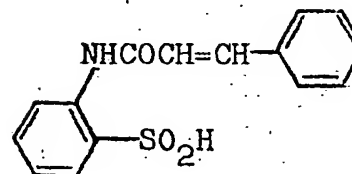
- (26) 2,4,5-Trichlorbenzol-sulfinsäure



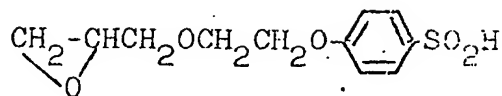
- (27) o-Benzamidobenzolsulfinsäure



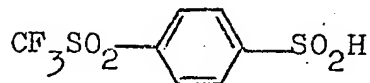
- (28) o-Cinnamamidobenzol-sulfinsäure



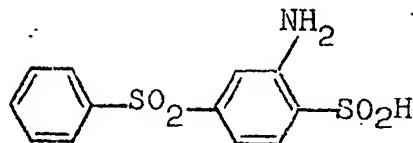
- (29) p-[2-(2,3-Epoxypropoxy)-äthoxy]-benzolsulfinsäure



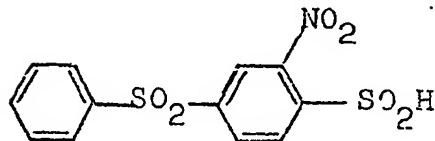
- (30) p-[(Trifluormethyl)-sulfonyl]-benzolsulfinsäure



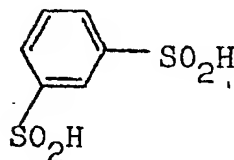
- (31) 2-Amino-4-phenylsulfonyl-benzolsulfinsäure



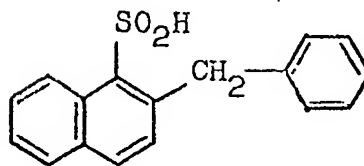
- (32) 2-Nitro-4-phenylsulfonyl-benzolsulfinsäure



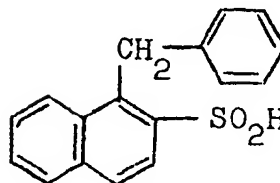
- (33) m-Benzoldisulfinsäure



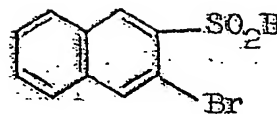
- (34) 2-Benzyl-1-naphthalin-sulfinsäure



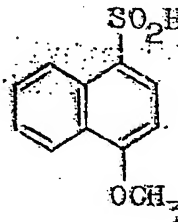
- (35) 1-Benzyl-2-naphthalin-sulfinsäure



(36) 3-Brom-2-naphthalin-sulfinsäure



(37) 4-Methoxy-1-naphthalin-sulfinsäure

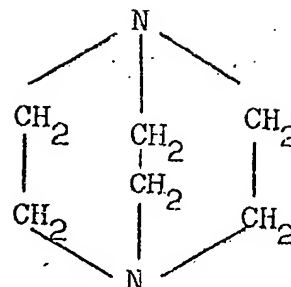


Außerdem können gemäß der Erfindung die Salze der oben genannten Sulfinsäuren, beispielsweise die Ammoniumsalze, Metallsalze, wie die Natrium-, Kalium-, Zink- und Cadmiumsalze, und die Salze organischer Kationen verwendet werden.

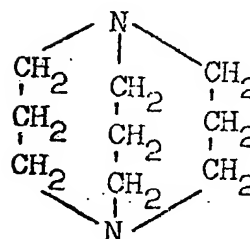
Typische Vertreter von heterocyclischen Verbindungen der obigen allgemeinen Formel III mit zwei oder drei Stickstoffatomen in einem Ring, die zwei oder drei Ringe bilden, sind:

309841/1024

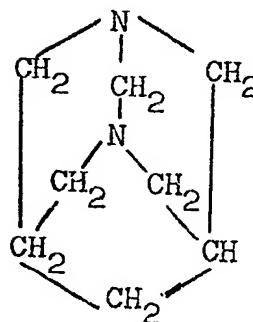
(1) 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan



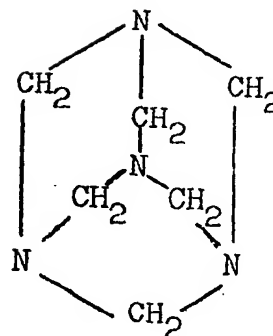
(2) 1,5-Diazabicyclo[3,3,3]undecan



(3) 1,3-Diazaadamantan

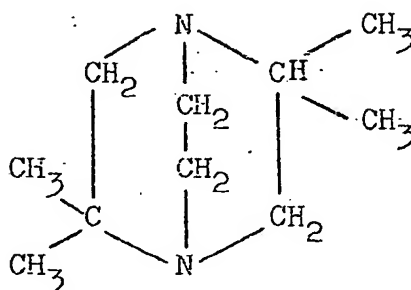


(4) 1,3,5,7-Tetraazaadamantan

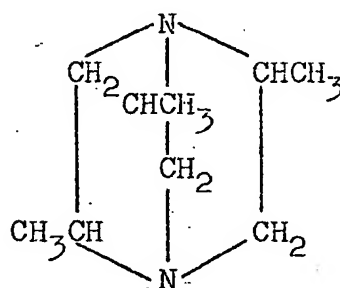


309841/1024

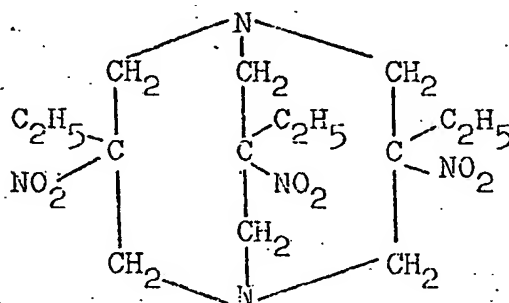
(5) 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan



(6) 2,5,7-Trimethyl-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan

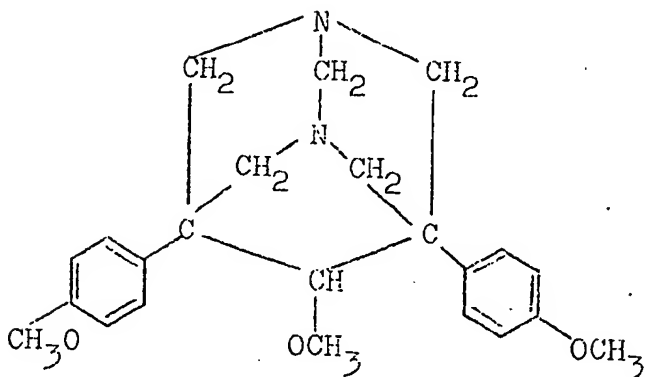


(7) 3,7,10-Triäthyl-3,7,10-trinitro-1,5-diazabicyclo-[3,3,3]undecan

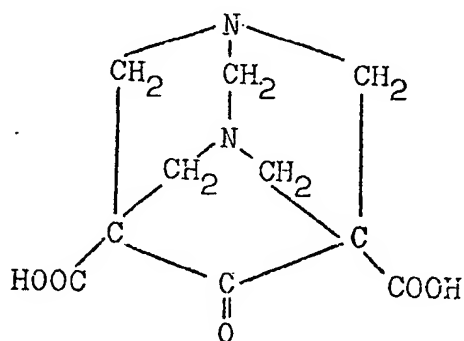


309841/1024

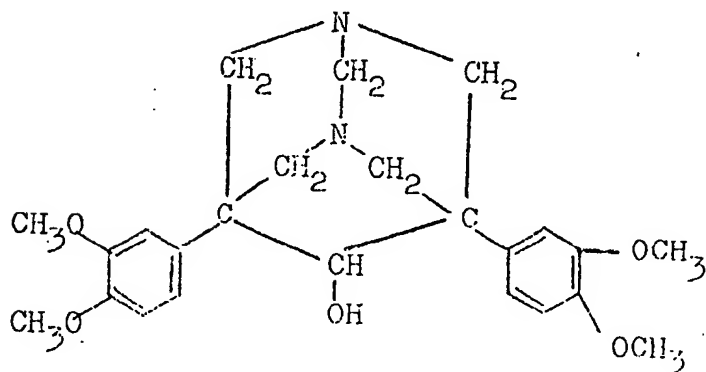
- (8) 6-Methoxy-5,7-bis(p-methoxyphenyl)-1,3-diazaadamantan



- (9) 6-Oxo-1,3-diazaadamantan-5,7-dicarbonsäure

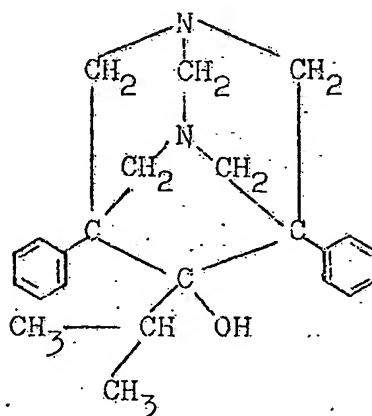


- (10) 5,7-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1,3-diazaadamantan-6-ol

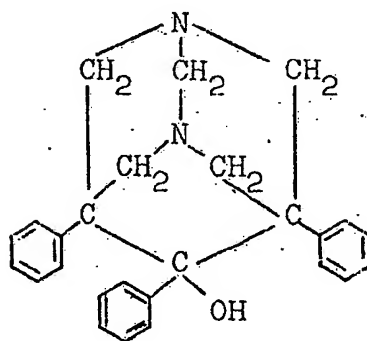


309841/1024

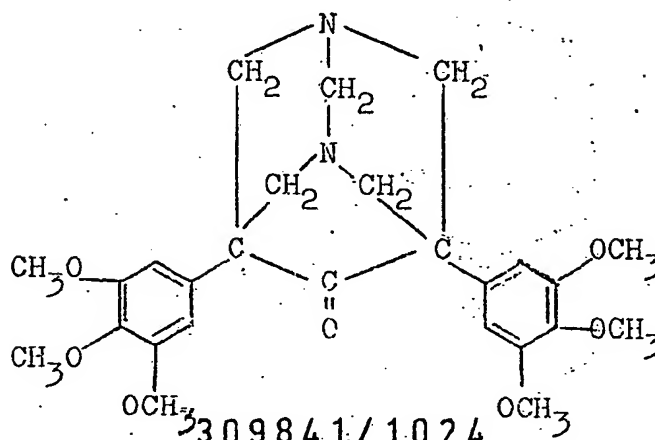
(11) 5,7-Diphenyl-6-isopropyl-1,3-diazaadamantan-6-ol



(12) 5,6,7-Triphenyl-1,3-diazaadamantan-6-ol

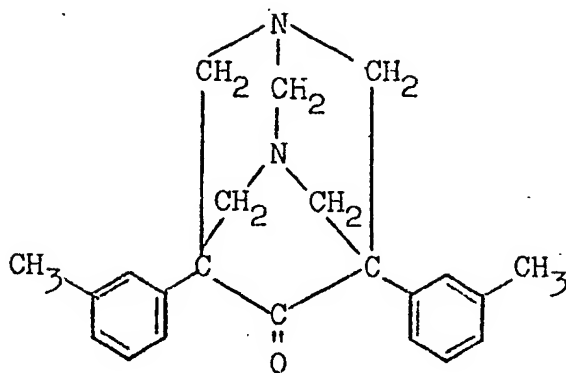


(13) 5,7-Bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,3-diazaadamantan-6-ol

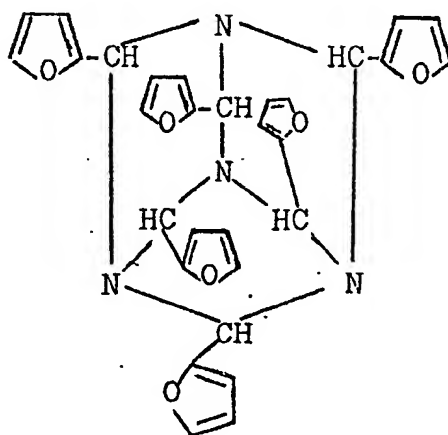


309841/1024

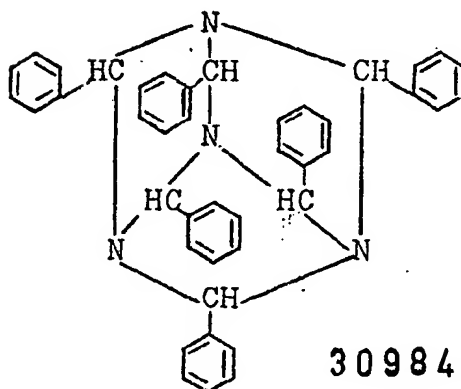
(14) 5,7-Di-m-toluy1-1,3-diazaadamantan-6-ol



(15) 2,4,6,8,9,10-Hexa-2'-furyl-1,2,5,7-tetraadamantan

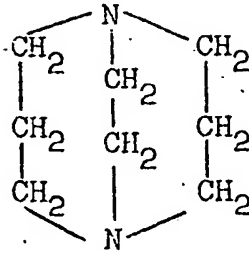


(16) 2,4,6,8,9,10-Hexaphenyl-1,3,5,7-tetraazaadamantan

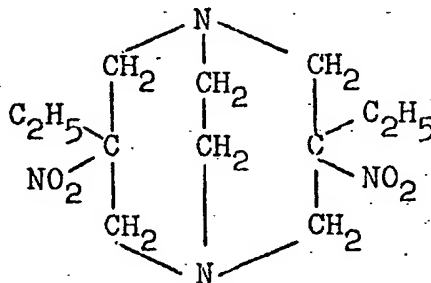


309841/1024

(17) 1,5-Diazabicyclo[3,3,2]decan

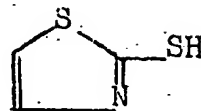


(18) 3,7-Diäthyl-3,7-dinitro-1,5-diazabicyclo[3,3,2]-
decan



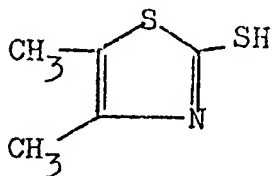
Typische Vertreter der Verbindungen der obigen allgemeinen Formel IV sind:

(1) 2-Mercapto-thiazol

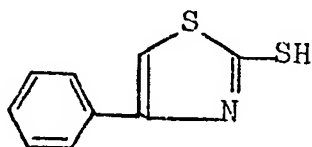


309841/1024

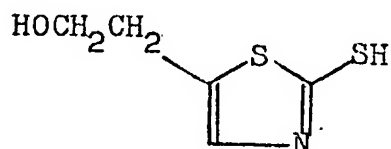
(2) 4,5-Dimethyl-2-mercapto-thiazol



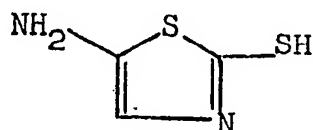
(3) 4-Phenyl-2-mercapto-thiazol



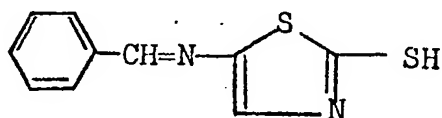
(4) 5-(β-Oxyäthyl)-2-mercapto-thiazol



(5) 5-Amino-2-mercapto-thiazol

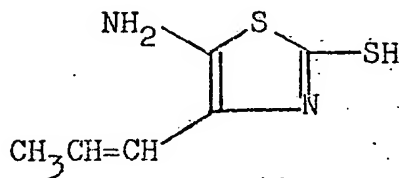


(6) 5-Benzylidenamino-2-mercapto-thiazol

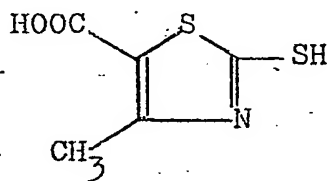


309841/1024

(7) 4-Propenyl-5-amino-2-mercapto-thiazol



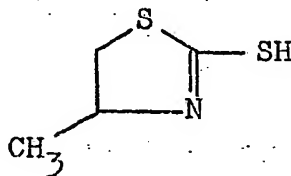
(8) 2-Mercapto-4-methyl-5-thiazol-carbonsäure



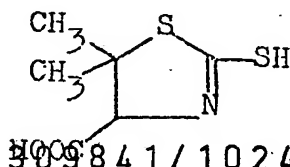
(9) 2-Mercapto-2-thiazolin



(10) 2-Mercapto-4-methyl-2-thiazolin

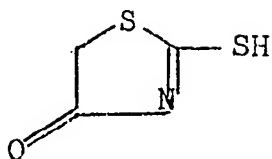


(11) 2-Mercapto-5,5-dimethyl-2-thiazolin-4-carbonsäure

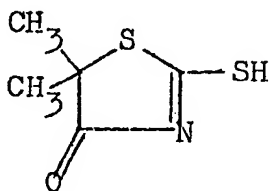


309841/1024

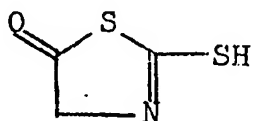
(12) 2-Thio-4-thiazolidon



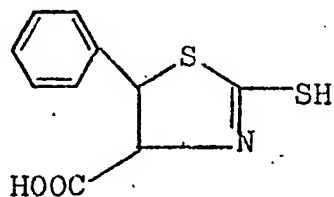
(13) 5,5-Dimethyl-2-thio-4-thiazolidon



(14) 2-Thio-5-thiazolidon

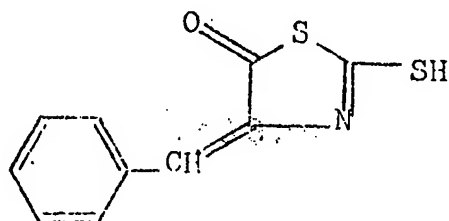


(15) 2-Mercapto-5-phenyl-2-thiazolin-4-carbonsäure

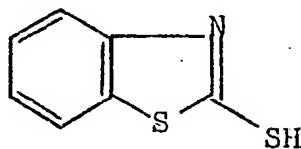


(16) 2-Thio-4-benzyliden-5-thiazolidon

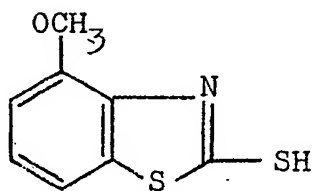
309841/1024



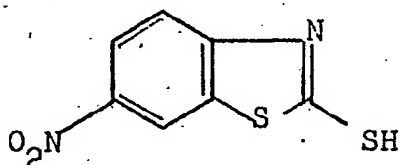
(17) 2-Mercapto-benzthiazol



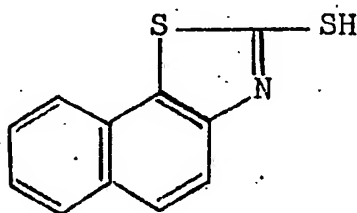
(18) 2-Mercapto-4-methoxybenzthiazol



(19) 2-Mercapto-6-nitrobenzthiazol

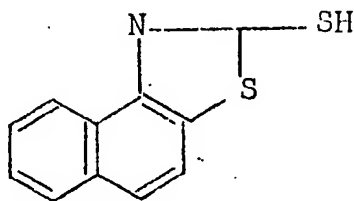


(20) 2-Mercaptonaphtho[2,1]thiazol

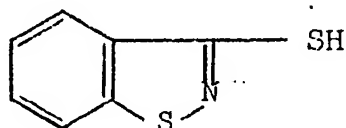


309841/1024

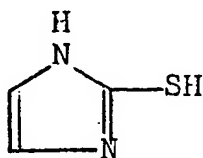
(21) 2-Mercaptonaphtho[1,2]thiazol



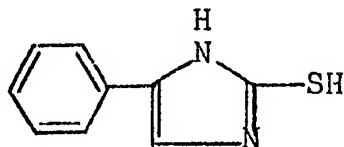
(22) 3-Mercapto-1,2-benzisothiazol



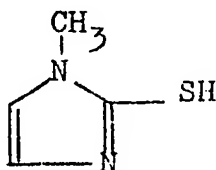
(23) 2-Mercaptoimidazol



(24) 2-Mercapto-4-phenylimidazol

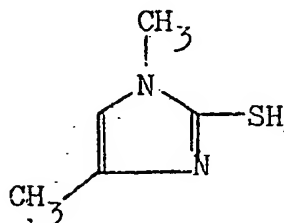


(25) 1-methyl-2-mercaptoimidazol

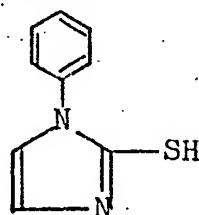


309841/1024

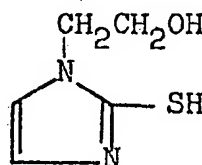
(26) 1,5-Dimethyl-2-mercaptoimidazol



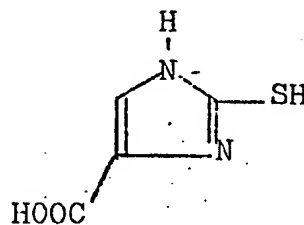
(27) 1-Phenyl-2-mercaptoimidazol



(28) 1-(β-Oxymethyl)-2-mercaptoimidazol

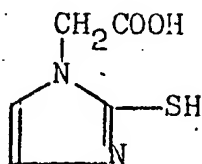


(29) 2-Mercapto-4-imidazol-carbonsäure

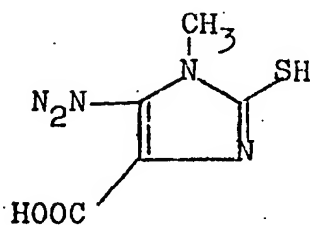


309841/1024

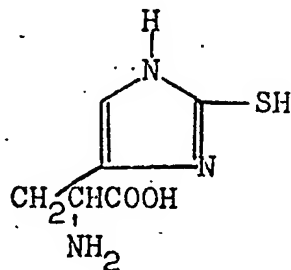
(30) 2-Mercapto-1-imidazolyl-essigsäure



(31) 5-Amino-1-methyl-2-mercapto-4-imidazol-carbonsäure



(32) 2-Mercapto-L-histidin



(33) 5-Mercaptopyrazol

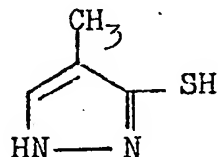


(34) 3-Phenyl-5-mercaptopyrazol

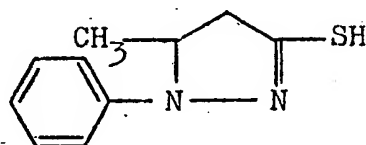


309841/1024

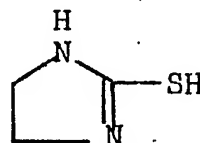
(35) 4-Methyl-5-mercaptopyrazol



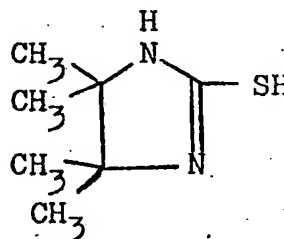
(36) 1-Phenyl-5-methyl-3-mercaptopyrazol



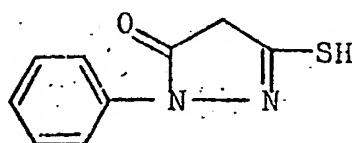
(37) Imidazolidin-2-thion



(38) 4,4,5,5-Tetramethylimidazolidin-2-thion

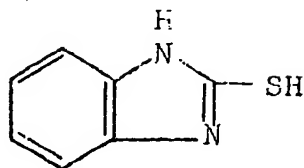


(39) 3-Mercapto-1-phenyl-pyrazolon

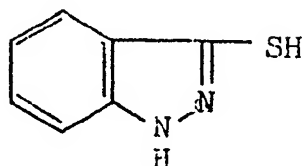


309841/1024

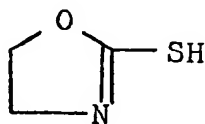
(40) 2-Mercaptobenzimidazol



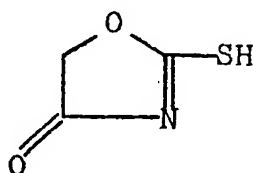
(41) 3-Mercaptoindazol



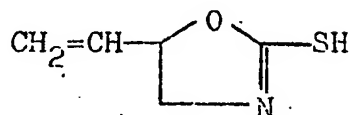
(42) 2-Mercapto-2-oxazolin



(43) 2-Mercapto-2-oxazolin-4-on

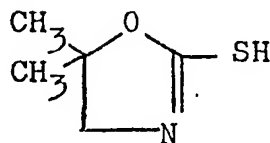


(44) 2-Thio-5-vinyloxazolin

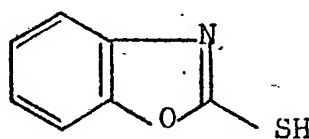


309841/1024

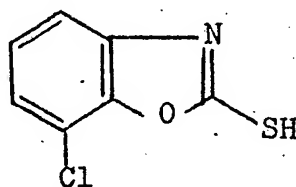
(45) 2-Mercapto-5,5-dimethyl-2-oxazolin



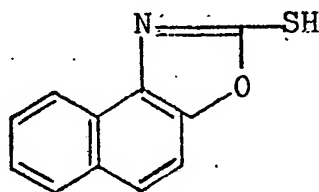
(46) 2-Mercaptobenzoxazol



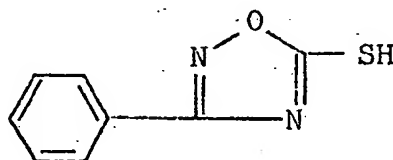
(47) 7-Chlor-2-mercaptobenzoxazol



(48) 2-Mercapto-β-naphthoxazol

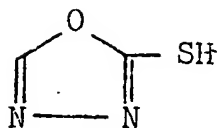


(49) 5-Mercapto-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol

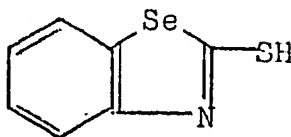


309841/1024

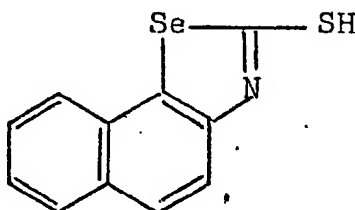
(50) 2-Mercapto-1,3,4-oxadiazol



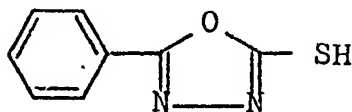
(51) 2-Mercapto-benzselenazol



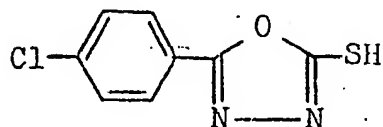
(52) 2-Mercapto- α -naphthoselenazol



(53) 5-Phenyl-2-mercapto-1,3,4-oxadiazol

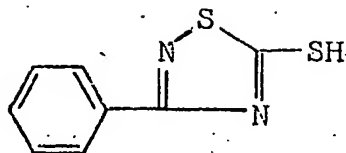


(54) 5-(p-Chlorophenyl)-2-mercapto-1,3,4-oxadiazol

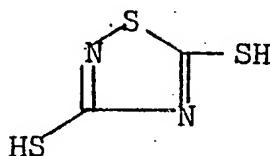


309841/1024

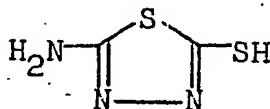
(55) 5-Mercapto-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol



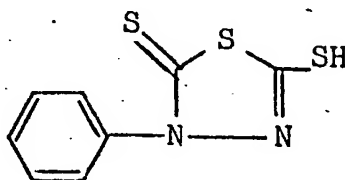
(56) 3,5-Dimercapto-1,2,4-thiadiazol



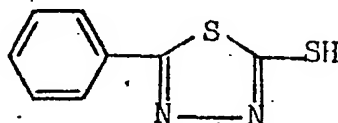
(57) 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol



(58) 2-Mercapto-4-phenyl-1,3,4-thiadiazolin-5-thion

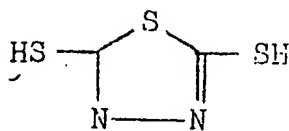


(59) 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol

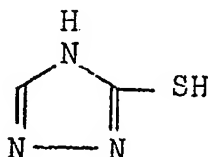


309841/1024

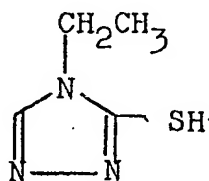
(60) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol



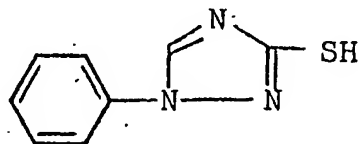
(61) 3-Mercapto-1,2,4-triazol



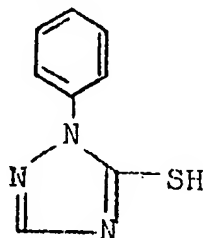
(62) 4-Äthyl-3-mercapto-1,2,4-triazol



(63) 3-Mercapto-1-phenyl-1,2,4-triazol

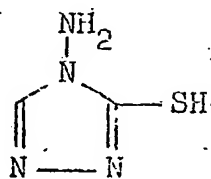


(64) 5-Mercapto-1-phenyl-1,2,4-triazol

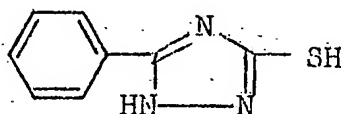


309841/1024

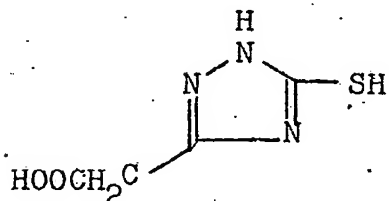
(65) 4-Amino-3-mercapto-1,2,4-triazol



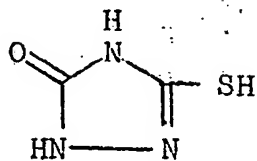
(66) 5-(p-Aminophenyl)-3-mercapto-1,2,4-triazol



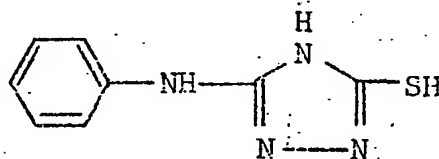
(67) 5-Mercapto-1,2,4-triazol-3-yl-essigsäure



(68) 3-Thiourazol

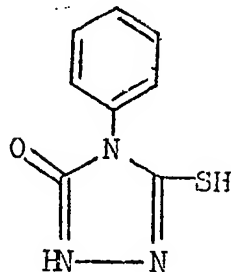


(69) 5-Anilino-3-mercapto-1,2,4-triazol

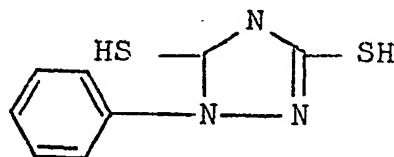


309841/1024

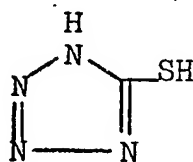
(70) 3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol-5-on



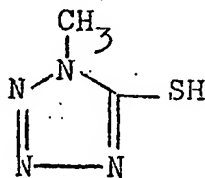
(71) 3,5-Dimercapto-1-phenyl-1,2,4-triazol



(72) 5-Mercapto-tetrazol

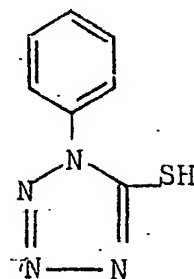


(73) 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol

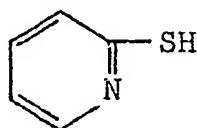


309841/1024

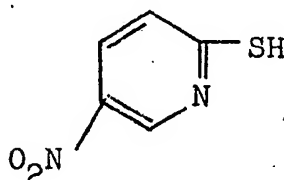
(74) 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol



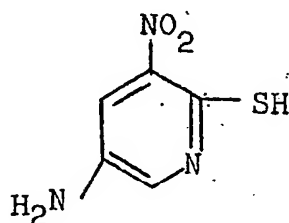
(75) Pyridin-2-thiol



(76) 5-Nitropyridin-2-thiol

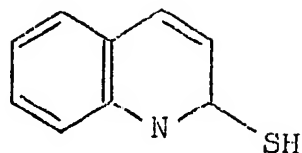


(77) 5-Amino-3-nitropyridin-2-thiol

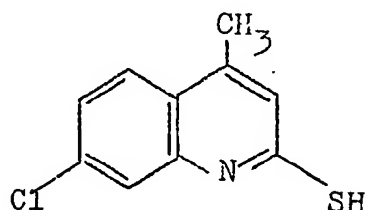


309841/1024

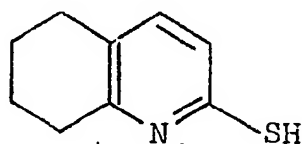
(78) Chinolin-2-thiol



(79) 7-Chlorolepidin-2-thiol



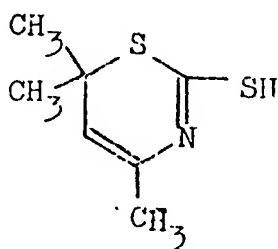
(80) 5,6,7,8-Tetrahydrochinon-2-thiol



(81) 2-Mercaptothiazol[4,5-b]chinolin

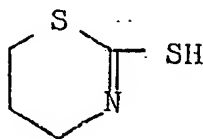


(82) 2-Mercapto-4,6,6-trimethyl-6H-1,3-thiazin

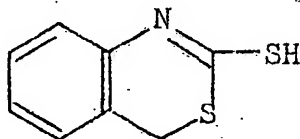


309841/1024

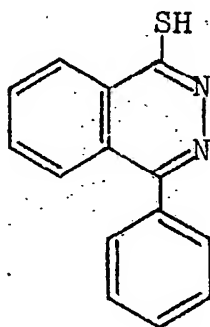
(83) 5,6-Dihydro-4H-1,3-thiazin-2-thiol



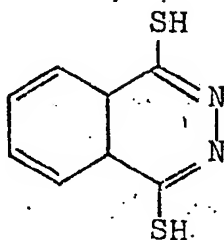
(84) 4-[3,1]-Benzthiazin-2-thiol



(85) 4-Phenyl-1-phthalazinethiol

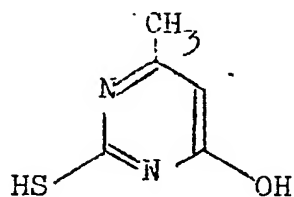


(86) 1,4-Phthalazinethiol

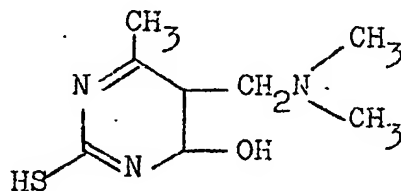


309841/1024

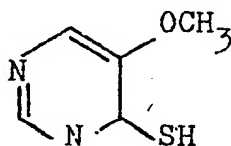
(87) 6-Oxy-4-methyl-2-pyrimidinethiol



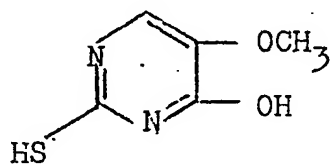
(88) 6-Oxy-5-dimethylaminomethyl-4-methyl-2-pyrimidinethiol



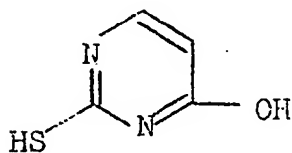
(89) 5-Methoxy-4-pyrimidinethiol



(90) 2-Mercapto-4-methoxy-5-pyrimidinol

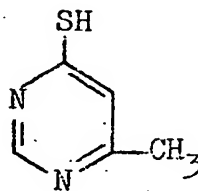


(91) 2-Mercapto-3-pyrimidinol

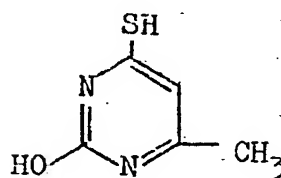


309841/1024

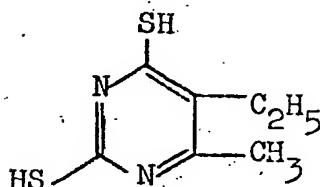
(92) 4-Methyl-6-mercapto-pyrimidin



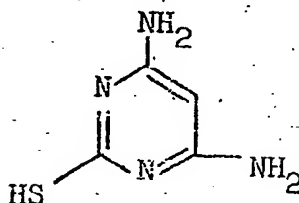
(93) 4-Methyl-6-mercapto-2-pyrimidinol



(94) 4-Methyl-5-äthyl-2,6-pyrimidin-dithiol

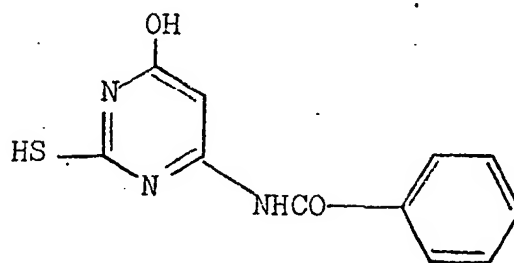


(95) 4,6-Diamino-2-pyrimidinthiol

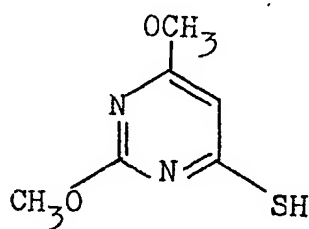


309841/1024

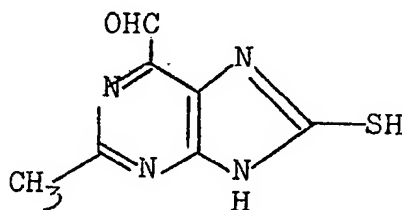
(96) 2-Mercapto-4-benzoylamino-6-pyrimidinol



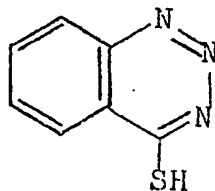
(97) 2,6-Dimethoxy-4-pyrimidinethiol



(98) 8-Mercapto-6-hydroxy-2-methyl-purin

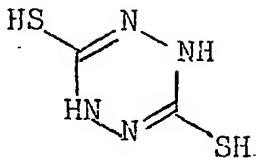


(99) 1,2,3-Benzotriazin-4-thiol



309841/1024

(100) Dithio-p-urazin



Gemäß der Erfindung können die bekannten geeigneten Farbstoffsensibilisatoren verwendet werden. Als Sensibilisatoren gemäß der Erfindung können die üblichen Sensibilisatoren für Silberhalogenid oder Zinkoxyd verwendet werden.

Beispielsweise sind die folgenden Farbstoffe zu erwähnen:

Triphenylmethanfarbstoffe, wie Brilliant Green, Victoria Blue B, Methyl Violet, Crystal Violet und Acid Violet 6B; Xanthenfarbstoffe, wie Eosine S, Eosine A, Erythrosine, Phloxine, Rose Bengal und Fluorescein; Thiazinfarbstoffe, wie Methylene Blue, Methylene Green, Methylene Violet, Methylene Azine, Thionine Blue, Toluidine Blue und Thiocarmin R; Acridinfarbstoffe, wie Acridine Yellow, Acridine Orange und Trypaflavin (Handelsbezeichnung) Acriflavin; Chinolinfarbstoffe, wie Pinacyanol und Cryptocyanine; Chinonfarbstoffe, wie Alizarine Red S und Chinizarine; Cyaninfarbstoffe; Arylmethanfarbstoffe, wie Erythrosine 2Na, Rhodamine B500, Fanal Pink B, Rhodamine 6 GDN und Auramine; Polymethinfarbstoffe, wie 3,3-Diäthyl-thiocarbocyaninjodid; Azofarbstoffe, wie Bis-(p-dimethylamino-benzal)-azin; Carbonylfarbstoffe, wie Solway Ultra-blue B (Handelsbezeichnung) und Alizarine Cyanine Green GWA; und Phthalocyaninfarbstoffe, wie Segnal light und Turquoise NB.

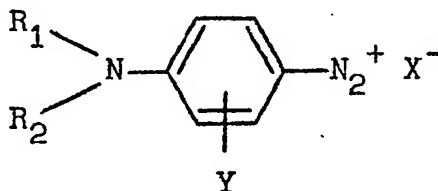
Von den oben erwähnten Sensibilisatoren sind die Thiazinfarbstoffe, die Xanthenfarbstoffe und die Acridinfarbstoffe besonders wirksam hinsichtlich einer Erhöhung der Spektralempfindlichkeit gemäß der Erfindung.

309841/1024

Eine photolytische aromatische Diazoverbindung, wie sie schon in Diazophotographieverfahren verwendet wurde, kann gemäß der Erfindung als photolytische aromatische Diazoverbindung, deren spezifische Sensibilität und Spektralsensibilität durch Zugabe der oben erwähnten Verbindungen I bis IV und der Sensibilisatoren erhöht werden soll, verwendet werden.

Beispiele für diese Diazoverbindungen sind:

(1) p-Diazo-mono- (oder di-) alkyl-anilinderivate der allgemeinen Formel:



in der R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff (mit der Maßgabe, daß nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sein können) oder Alkyl sind oder unter Bildung einer Cycloalkylgruppe miteinander verbunden sein können,

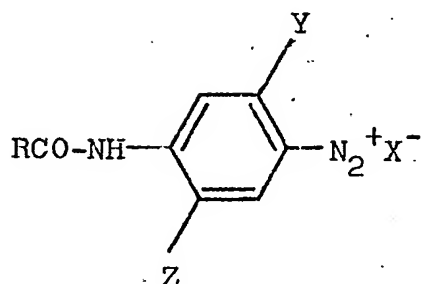
Y irgendeinen Substituenten bedeutet und

X irgendein Anion bedeutet.

Beispiele dafür sind p-Diazomethylanilin-hydrochlorid, p-Diazodimethylanilin-hydrochlorid, p-Diazoäthyl-hydroxyäthyl-anilin-hydrochlorid, p-Diazo-m-chlor-diäthylanilin-hydrochlorid und p-Diazo-o-methoxy-diäthylanilin-sulfat.

309841/1024

(2) 2,5-substituierte 4-Diazo-N-acylanilide der allgemeinen Formel:



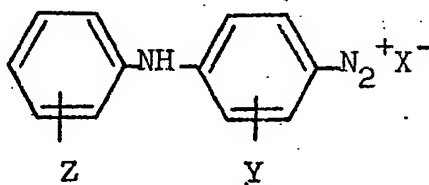
in der R eine Alkyl- oder Arylgruppe ist,

Y und Z gleich oder verschieden sind und Alkyl- oder Alkoxygruppen bedeuten,

X irgendein Anion ist.

Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 4-Diazo-2,5-diäthoxy-N-benzoylanilid.

(3) p-Diazodiphenylamin-derivate der allgemeinen Formel:



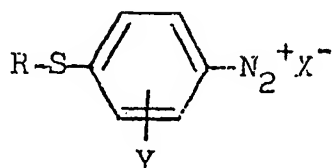
in der Y und Z gleich oder verschieden sind und Alkyl- oder Alkoxygruppen bedeuten,

X irgendein Anion bedeutet.

Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist p-Diazodiphenylaminsulfat.

309841/1024

(4) Schwefelhaltige Diazoverbindungen der allgemeinen Formel:

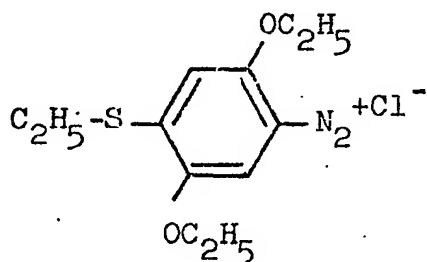


in der R eine Alkyl- oder Arylgruppe,

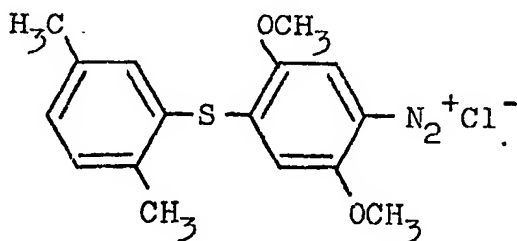
Y eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und

X irgendein Anion bedeutet.

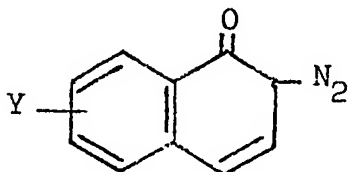
Beispiele für solche Verbindungen sind:



und



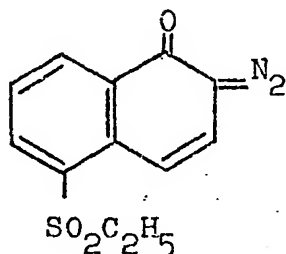
(5) Diazo-oxyde der allgemeinen Formel:



309841/1024

in der Y irgendein Substituent ist:

Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist:



(6) Diazopolymere, beispielsweise ein Kondensationsprodukt von p-Diazodiphenylamin und Formaldehyd in einer Schwefelsäure.

Außer den oben als spezielle Beispiele aufgeführten photolytischen aromatischen Diazoverbindungen können auch viele andere in üblichen diazophotographischen Verfahren verwendete photolytische aromatische Diazoverbindungen verwendet werden.

Photolytische Diazoverbindungen sind im einzelnen in den Kapiteln 6 und 7 von J. Kosar, "Light-Sensitive Systems-Chemistry and Application of Non-silver Halide Photographic Processes" (Verlag John Wiley) beschrieben.

Um das Sensibilisierungsverfahren gemäß der Erfindung in der Diazophotographie anzuwenden, werden die Verbindung einer der obigen Gruppen [I] bis [IV] und ein Farbstoffsensibilisator der photoempfindlichen Schicht eines photographischen photoempfindlichen Diazomaterials zugesetzt. Die der photolytischen aromatischen Diazoverbindung zugesetzten Mengen an der Verbindung einer der Gruppen [I] bis [IV] und dem Farbstoffsensibilisator ist nicht von wesentlicher Bedeutung. Jedoch werden im allgemeinen vorzugsweise 10^{-1} bis 10^{-3} Mol an der Diazoverbindung, 10^{-2} bis 10 Mol an der Verbindung einer der obigen Gruppen [I] bis [IV] und 10^{-2} bis 10^{-4} Mol an dem Farbstoffsensibilisator

309841/1024

in 1 Liter eines Lösungsmittels gelöst und auf einen Träger aufgebracht.

Nach Herstellung einer Mischung von Diazoniumsalz oder Diazosulfonat, Kupplungskomponente, Stabilisator und anderen Zusätzen in Wasser oder Alkohol/Wasser wird dieser Mischung eine Verbindung der obigen Gruppen [I] bis [IV] und ein Farbstoffsensibilisator zugesetzt, und das so gebildete Gemisch wird als Überzug auf einen Träger, wie Papier oder eine Folie, aufgebracht und getrocknet. Das erhaltene photoempfindliche Diazomaterial wird bildweise belichtet und dann mit gasförmigem Ammoniak behandelt, um in den nicht-belichteten Teilen Azofarbstoffbilder zu erzeugen. Wenn in dem photoempfindlichen Material keine Kupplungskomponente anwesend ist, wird das Diazofarbstoffbild erzeugt, indem man das Diazomaterial nach bildweiser Belichtung mit einer wässrig-alkalischen Lösung behandelt. In einem solchen Fall wird das Material gleichzeitig mit der bildweisen Belichtung vorzugsweise auf etwa 40 bis 80°C erwärmt. Die Herstellung erfolgt durchwegs in einem dunklen Raum. Abgesehen von dem Zusatz einer Verbindung der allgemeinen Formeln [I] bis [IV] und eines Farbstoffsensibilisators können übliche Rezepturen für die Herstellung von photographischem photoempfindlichem Diazomaterial verwendet werden. Einzelheiten sind in "Kagaku Shashin Binran" (Handbook of Scientific Photography), Band II, S. 335 - 337 (herausgegeben von Shinichi Kikuchi) beschrieben.

Wenn das Sensibilisierungsverfahren gemäß der Erfindung auf ein photoempfindliches Diazomaterial für die Vesikularphotographie angewandt wird, so wird ebenfalls eine Verbindung der allgemeinen Formeln [I] bis [IV] und der Farbstoffsensibilisator einer photoempfindlichen Schicht auf photoempfindlichem Material für die Vesikularphotographie zugesetzt. Beispielsweise werden ein Diazoniumsalz, die Verbindung einer der Formeln [I] bis [IV] und der Farbstoffsensibilisator einer Harz-

309841/1024

lösung eines hydrophoben Bindemittels zugesetzt, und das Gemisch wird auf eine Folie aufgebracht und getrocknet. In diesem Fall werden vorzugsweise ein Diazoniumsalz und eine Verbindung der allgemeinen Formeln [I] bis [IV], die in einem organischen Lösungsmittel löslich sind, verwendet.

Die Geschwindigkeit der Photolyse photolytischer aromatischer Diazoverbindungen kann erheblich beschleunigt und die Zersetzung durch sichtbares Licht ermöglicht werden, indem man der Verbindung eine Verbindung der allgemeinen Formeln [I] bis [IV] und einen Farbstoffsensibilisator zusetzt. Die folgenden Beispiele veranschaulichen eine solche Beschleunigung und Zersetzung.

50 mg p-Phenylaminobenzol-diazoniumsulfat wurden in 50 ml Kaliumhydrogenphthalatpufferlösung vom pH 4,0 gelöst (Probe 1).

300 mg Thioacetamid wurden in 50 ml der obigen Pufferlösung gelöst und der Probe 1 zugesetzt (Probe 2).

10 mg Methylenblau wurden der obigen Probe 2 zugesetzt (Probe 3).

Jede der Proben 1, 2 und 3 wurde in ein Reagenzglas eingebracht und aus einer Entfernung von 20 cm mit einer 1 kW Wolframlampe bei 100 V durch zwei Stück Infrarotabsorptionsfilter RR-1-69 (Dow Corning Co.) und zwei Stück Toshiba Glasfilter VR-62 bestrahlt. Nur in dem Reagenzglas mit der Probe 3 wurde die Entwicklung von Stickstoff bemerkt. Dann wurde von einem Monochrometer ein Strahl mit einer Wellenlänge von 360 mμ darauf gerichtet. Dabei wurden in gleicher Zeit in den Proben 2 und 3 beträchtlich größere Mengen an Stickstoff entwickelt als in der Probe 1. Die Proben 1, 2 und 3 wurden auf Filterpapier aufgebracht, mit Luft bei einer Temperatur unter 50°C eingetrocknet und durch das oben erwähnte Filter mit einer 1 kW Wolframlampe bestrahlt.

309841/1024

Dann wurde auf jedes Filterpapier eine alkalische Lösung von β -Naphthol aufgesprüht, wobei Probe 1 und Probe 2 rötlich purpurfarben wurden, während Probe 3 nicht gefärbt wurde.

Nach dem obigen Verfahren wurden, wenn anstelle von Thioacetamid 2-Mercapto-6-pyrimidinol, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan bzw. p-Toluolsulfinsäure verwendet wurden, praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt. Auch werden entsprechende Ergebnisse durchweg bei photolytischen aromatischen Diazoverbindungen, wie sie in der Diazophotographie verwendet werden, erzielt, wie weiter unten gezeigt.

Durch die Erfindung wird also das Anwendungsgebiet von Diazophotographiematerialien beträchtlich vergrößert. D.h. für die Diazophotographie kann Fluoreszenzlicht oder eine Wolframlampe anstelle einer Hochdruckquecksilberlampe verwendet werden. Außerdem kann ein gefärbtes Original reproduziert werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1

1000 ml einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 5 g 4-Benzoylamino-3,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid wurden hergestellt. Einer Hälfte dieser wässrigen Lösung wurden 20 g Thioharnstoff und 0,2 g Methylenblau zugesetzt, und das Gemisch wurde auf ein Papier aufgebracht und eingetrocknet. Die andere Hälfte der wässrigen Lösung wurde direkt, d.h. ohne Zusatz, auf ein Papier aufgebracht und eingetrocknet.

Die so erhaltenen beiden photoempfindlichen Papiere wurden aus einer Entfernung von 10 cm 5 Sekunden unter Ausschluß von ultravioletttem Licht mit einer 1 kW Wolframlampe von 90 V durch zwei Stück Infrarotabsorptionsfilter HR-1-69 (Dow Corning Co.) und Toshiba-Glasfilter VR-62 (Toshiba) bestrahlt und mit Ammoniak

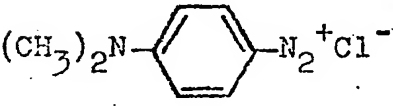
309841/1024

entwickelt. Das Thioharnstoff und den Farbstoffsensibilisator enthaltende photoempfindliche Papier ergab ein klares Bild, während das andere kein Bild ergab.

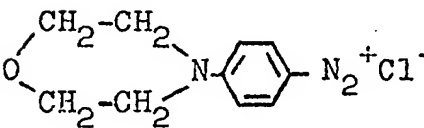
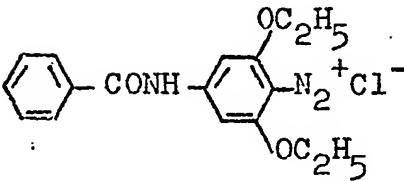
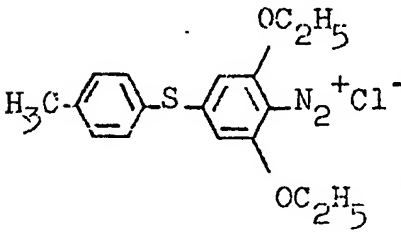
Beispiel 2

Nach dem Verfahren von Beispiel 1, jedoch unter Verwendung der unten angeführten Rezepturen, wurden photoempfindliche Folien hergestellt, belichtet und entwickelt.

Durch Zugabe der Verbindung der allgemeinen Formel [I] wurde jeweils ein klares Bild erhalten, während kein Bild erhalten wurde, wenn die Verbindung nicht zugesetzt wurde.

<u>Diazoverbindung</u>	<u>Verbindung I</u>	<u>Sensibilisator</u>
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ 	Thioacetamid	Methylenblau
	Thioacetanilid	
	Thioharnstoff	
	Trimethylthioharnstoff	
	Acetylthioharnstoff	
	Thiobenzamid	
	Methylthioncarbammat	
	2-Phenylthioacetamid	
	N-Benzylthioacetamid	
	Methyldithiocarbamat	

309841/1024

Diazoverbindung	Verbindung I	Sensibilisator
	Thio-n-butyramid Thioacetanilid Phenylthioharnstoff 1,3-Diäthylthioharnstoff Benzoylthioharnstoff Thiobenzamid Phenylthioncarbammat N-Benzoylthioacetamid Butyldithiocarbamat	Methylenblau
	Thioacetamid N-Methylthioacetamid Tetramethylthioharnstoff 1,3-Dibutylthioharnstoff Acetylthioharnstoff p-Methylthiobenzoylamid 2-Oxothiopropionylamid 2-Phenyl-2-oxothiоacetamid N-Acetylthioacetamid	Methylenblau
	Thiopelargonylamid Thioacetanilid Thioharnstoff 1-Methyl-3-octylthioharnstoff Acetylthioharnstoff Thiobenzamid Methylthiocarbamat N-Acetylthioacetamid Phenyldithiocarbamat	Methylenblau

309841/1024

Beispiel 3

Nach dem Verfahren von Beispiel 2 mit der Abweichung, daß anstelle von Methylenblau als Farbstoffsensibilisatoren Victoria Blue, Crystal Violet, Methylene Green, Methylenearzine, Thionine Blue, Acridine Orange, Acridine Yellow, Cryptocyanine, Alizarine Red S, Erythrosine 2Na, 3,3'-Diäthylthiocarbocyaninjodid, Eryochrome Blue Black R, Bis-(p-dimethylaminobenzal)-azin, Alizarine Cyanine Green GWA und Turquoise NB verwendet wurden, wurden klare Bilder erhalten.

Beispiel 4

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid, 20 g Natrium-2,3-dihydroxynaphthalin-6-sulfonat, 10 g Thioharnstoff und 10 g Diäthylenglykol wurden hergestellt. Dieser wäßrigen Lösung wurden 30 g Thioacetamid und 1,0 g Methylenblau zugesetzt und aufgelöst, wonach 0,1 g Saponin zugesetzt und das Gemisch auf Papier aufgebracht und eingetrocknet wurde. Das so erhaltene photoempfindliche Papier wurde in engen Kontakt mit einer Seite eines Originals gebracht und dann unter Verwendung eines Kontaktdruckers (close contact printer) für photographisches Papier mit zwei 500 W Flutlampen als Lichtquelle belichtet. In diesem Fall wurde die gesamte Oberfläche des photoempfindlichen Papiers auf etwa 60°C erhitzt, wonach das Papier 3 Minuten in einem mit Ammoniakdampf gesättigten Exsikkator aus Glas gehalten wurde. Es bildete sich ein klares blaues Bild.

Beispiel 5

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g 4-Benzoylamino-3,5-diäthoxybenzoldiazonium-chlorid und 10 g Thioharnstoff wurden hergestellt.

Dieser wäßrigen Lösung wurden 30 g 1,3-Diäthylthioharnstoff und 1,0 g Rose Bengal zugesetzt, und das Gemisch wurde auf Papier auf-

309841/1024

gebracht und eingetrocknet. Das so erhaltene photoempfindliche Papier wurde wie in Beispiel 4 in engen Kontakt mit einem Original gebracht und belichtet und dann in 1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g Natrium-1-naphthol-4-sulfonat, 2,0 g Natriumcarbonat und 25 g Borax getaucht und danach mittels einer Quetschwalze getrocknet. Man erhielt ein bläulich purpurfarbenedes Bild.

Beispiel 6

Nach dem Verfahren von Beispiel 4 mit der Abweichung, daß anstelle des p-Dimethylaminobenzol-diazoniumchlorids als Diazoniumverbindung p-(N-Äthyl-N-äthoxyamino)-benzol-diazoniumchlorid, 4-Benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid, p-Phenylaminobenzol-diazoniumsulfat, 4-Äthylthio-2,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid, 4-Diazo-2,5-diäthoxyphenyläthylmercaptan und 2,5-Dimethyl-p-diazo-N-phenylanilid verwendet wurden, wurden klare Bilder erhalten.

Beispiel 7

Es wurde nach dem Verfahren von Beispiel 4 gearbeitet. Es wurde eine Kaliumhydrogenphthalat-Pufferlösung zugesetzt, um das pH auf 7 einzustellen, und anstelle von Methyleneblau wurden Eosine S und Erythrosine verwendet. Man erhielt klare Bilder.

Beispiel 8

Eine Lösung aus 10,0 g Polyvinylidenchlorid, 2,0 g Polymethylmethacrylat und 50 ml Methyläthylketon wurde hergestellt. Diese Lösung wurde einer Lösung aus 1,5 g p-Dimethylaminobenzol-diazoniumchlorid-Zinkchlorid-Komplex und 12 ml Methanol zugesetzt. Dann wurden eine Lösung von 1,0 g Thioharnstoff in Methanol und 0,1 g Rose Bengal zugesetzt, und die Lösung wurde auf eine Polyesterfolie von etwa 10µ Dicke (nach Trocknen) aufgebracht und bei einer Temperatur unter 70°C getrocknet.

309841/1024

Die erhaltene Folie wurde in engen Kontakt mit einem Negativmikrofilm gebracht und wie in Beispiel 4 belichtet und mittels einer Walze etwa 1 Sekunde auf 120°C erhitzt. Man erhielt ein helles Stickstoffvesikularbild.

Beispiel 9

30 g eines Diazoharzes wurden durch Kondensieren von p-Phenylaminobenzol-diazoniumsulfat und Paraformaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure an einem kalten und dunklen Platz hergestellt, und dieses Diazoharz wurde in 50%-igem wäßrigem Methanol gelöst. Dieser Lösung wurden 1,0 g Thioacetamid und dann 100 mg Rose Bengal zugesetzt. Die erhaltene Lösung wurde auf eine sandgeblasene Aluminiumplatte aufgebracht und getrocknet. Die so erhaltene photoempfindliche Platte wurde in engen Kontakt mit einem Negativoriginal gebracht, aus einer Entfernung von 50 cm 3 Minuten mit einer 500 W Flutlampe belichtet und mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser entwickelt, so daß das Diazoharz an den belichteten Stellen aushärtete und somit eine Offsetdruckplatte erhalten wurde.

Beispiel 10

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 5 g 4-Benzoylamino-3,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid und 10 g Thioharnstoff wurden hergestellt. Einer Hälfte dieser Lösung wurden 30 g Natrium-p-toluolsulfinat zugesetzt, während die andere Hälfte ohne Zusatz blieb, und beide Lösungen wurden auf Papier aufgebracht und eingetrocknet. Die so erhaltenen photoempfindlichen Papiere wurden unter Verwendung eines Druckgerätes für photoempfindliches Positivpapier mit einer Fluoreszenzblaulampe belichtet. Das das Natrium-p-toluolsulfinat enthaltende photoempfindliche Papier ergab ein schleierfreies Bild in einer Geschwindigkeit, die doppelt so groß war wie die bei der Entwicklung des photoempfindlichen Papiers, das kein Sulfinat enthielt.

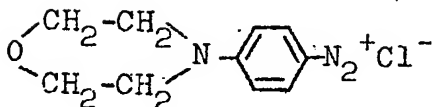
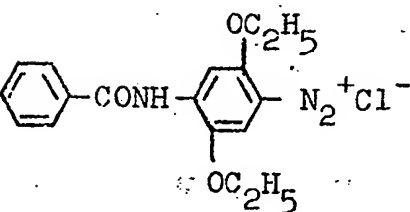
309841/1024

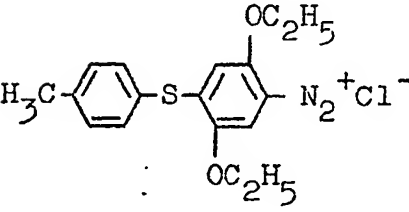
Beispiel 11

Nach dem Verfahren von Beispiel 10, jedoch unter Verwendung der unten angegebenen Rezepturen, wurden photoempfindliche Folien hergestellt. Nach Belichtung mit einer Fluoreszenzblaulichtlampe von 20 W aus einer Entfernung von 20 cm erfolgt die Entwicklung mit Ammoniak. Die angegebenen relativen Sensibilitäten sind die reziproken Werte der Behandlungszeit in Sekunden, die erforderlich sind, um eine Hintergrunddicke von 0,05 zu bilden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. (Die Dichte wird mit einem Reflektionsdichtemesser [reflective density meter] gemessen.)

Diazoverbindung	Sulfinsäure oder Sulfinat	Relative Sensibilität
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$	Keine (Vergleich)	150
	Ammonium-n-hexadecylsulfinat	270
	Natriumbenzylsulfinat	260
	5-Salicylsulfinsäure	290
	Natrium-p-toluolsulfinsäure	310
	Zink-p-aminobenzolsulfinat	290
	o-Methoxybenzolsulfinsäure	300
	2,4,6-Triisopropylbenzolsulfinsäure	280
	2-Amino-4-phenylsulfonylbenzolsulfinsäure	290
	m-Benzoldisulfinsäure	290

309841/1024

Diazoverbindung	Sulfinsäure oder Sulfinat	Relative Sensibilität
	Keine (Vergleich)	200
	Natriumisopropylsulfinat	340
	n-Dodecylsulfinsäure	330
	Ammonium-p-toluyläthylsulfinat	400
	Natriumbenzolsulfinat	380
	Cadmium-p-cyanobenzolsulfinat	370
	2-Amino-5-chlorbenzolsulfinsäure	410
	o-Benzamidobenzolsulfinsäure	400
	p-[2-(2,3-Epoxypropoxy)-äthoxy]benzolsulfinsäure	370
	2-Benzol-1-naphthalinsulfinsäure	390
	4-Methoxy-1-naphthalinsulfinsäure	370
 <p data-bbox="349 1753 649 1795">309841/1024</p>	Keine (Vergleich)	100
	Kalium-n-octylsulfinat	180
	N,N-Dimethylammonium-m-chlor-benzylsulfinat	170
	p-Brombenzolsulfinsäure	210
	2-Acetamido-4-chlorbenzolsulfinsäure	200
	3-Amino-4-hydroxybenzolsulfinsäure	210
	2,4,5-Trichlorbenzolsulfinsäure	210
	p-(Trifluormethan)sulfonylbenzolsulfinsäure	190
	1-Benzyl-2-naphthalinsulfinsäure	200

Diazoverbindung	Sulfinsäure oder Sulfinat	Relative Sensibilität
	Keine (Vergleich)	60
	N-Methylammonium-2-äthyl-1-hexylsulfinat	100
	P-Acetamidobenzolsulfinsäure	90
	m-Chlorbenzolsulfinsäure	110
	Natrium-m-nitrobenzolsulfinat	110
	2-Amino-4-nitrobenzolsulfinsäure	130
	O-Cinnamamidobenzolsulfinsäure	100
	2-Nitro-4-phenylsulfonylbenzolsulfinsäure	120
	3-Brom-2-naphthalinsulfinsäure	100

Beispiel 12

100 ml einer wässrigen Lösung von 10 g p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid, 20 g Natrium-2,3-dihydroxynaphthalin-6-sulfonat, 10 g Thioharnstoff und 10 g Diäthylenglykol wurden hergestellt. In dieser wässrigen Lösung wurden 30 g Natrium-m-chlorbenzolsulfinat und 1,0 g Methylenblau aufgelöst und 0,1 g Saponin wurde zugesetzt. Diese Lösung wurde auf Papier aufgebracht und eingetrocknet. Das so erhaltene photoempfindliche Papier wurde in engen Kontakt mit einem einseitigen Original gebracht und unter Verwendung eines Kontaktdruckers für photographisches Papier mit zwei 500 W Flutlampen als Lichtquelle belichtet. In diesem Fall wurde die ganze Oberfläche des photoempfindlichen Papiers auf etwa 50°C erwärmt, und das Papier wurde dann in einem mit Ammoniakdampf gesättigten Exsikkator aus Glas

309841/1024

3 Minuten gehalten, wobei ein klares blaues Bild erhalten wurde.

Beispiel 13

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g 4-Benzoylamino-3,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid und 10 g Thioharnstoff wurden hergestellt. Dieser wäßrigen Lösung wurden 30 g Natriumbenzylsulfat und 1,0 g Rose Bengal zugesetzt, und die Lösung wurde auf Papier aufgebracht und eingetrocknet. Wie in Beispiel 12 wurde das so erhaltene photoempfindliche Papier in engen Kontakt mit einem Original gebracht und belichtet und dann in 1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g ^{Natrium-}1-Naphthol-4-sulfonat, 2,0 g Natriumcarbonat und 25 g Borax getaucht und dann zur Trockne abgequetscht. Man erhielt ein klares bläulich purpurfarbenes Bild.

Beispiel 14

Nach dem Verfahren von Beispiel 12, mit der Abweichung, daß anstelle von Methylenblau als Farbstoffsensibilisator Victoria Blue B, Crystal Violet, Methylene Green, Methyleneazine, Thionine Blue, Acridine Orange, Acridine Yellow, Cryptocyanine, Alizarine Red S, Erythrosine 2Na, 3,3'-Diäthylthiocarbocyaninjodid, Eryochrome Blue Black R, Bis-(p-dimethylaminobenzal)-azin, Alizarine Cyanine Green GWA, Signal light und Turquoise NB verwendet wurde, wurden klare Bilder erhalten.

Beispiel 15

Nach dem Verfahren von Beispiel 12, jedoch unter Verwendung von p-(N-Äthyl-N-äthoxyamino)-benzol-diazoniumchlorid, 4-Benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid, p-Phenylaminobenzoldiazoniumsulfat, 4-Äthylthio-2,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid, 4-Diazo-2,5-diäthoxyphenyl-äthylmercaptan und 2,5-Dimethyl-p-diazo-N-phenylanilid anstelle von p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid wurden klare Bilder erhalten.

309841/1024

Beispiel 16

Eine Lösung von 10,0 g Polyvinylidenchlorid, 2,0 g Polymethylmethacrylat und 50 ml Methyläthylketon wurde hergestellt. Dieser Lösung wurde eine Lösung von 1,5 g p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid-Zinkchlorid-Komplex in 12 ml Methanol zugesetzt. Dann wurde eine Lösung von 1,0 g Benzylsulfinsäure und 0,1 g Rose Bengal in Methanol zugesetzt, und die Lösung wurde direkt auf eine Polyesterfolie von 75 μ Dicke aufgebracht, so daß ein Überzug von etwa 10 μ Dicke (nach Trocknen) gebildet wurde, und bei einer Temperatur unter 70°C getrocknet.

Die so erhaltene Folie wurde in engen Kontakt mit einem Negativmikrofilm gebracht und dann wie in Beispiel 12 belichtet und mit einer Walze etwa 1 Sekunde auf 120°C erhitzt. Man erhielt ein helles (light) Vesikularbild.

Beispiel 17

In 50%-igem wäßrigem Alkohol wurden 3,0 g eines Diazoharzes, das durch Kondensieren von p-Phenylaminobenzoldiazoniumsulfat mit Paraformaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure an kühlem und dunklem Platz erhalten war, gelöst. Der Lösung wurden 1,0 g O-Methoxybenzolsulfinsäure und dann 100 mg Rose Bengal zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde auf eine sandgeblasene Aluminiumplatte aufgebracht und eingetrocknet. Das erhaltene photoempfindliche Papier wurde in engen Kontakt mit einem Negativoriginal gebracht und aus einem Abstand von 50 cm 3 Minuten mit einer 500 W Flutlampe belichtet und dann mit wäßrigem Alkohol entwickelt, um das Diazoharz an den belichteten Stellen auszuhärten, wobei eine Offsetdruckplatte erhalten wurde.

Beispiel 18

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 5 g 4-Benzoylamino-3,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid und 10 g Thioharnstoff wurden hergestellt. Einer Hälfte der so erhaltenen wäßrigen Lösung wurden 30 g

309841/1024

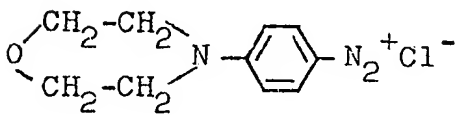
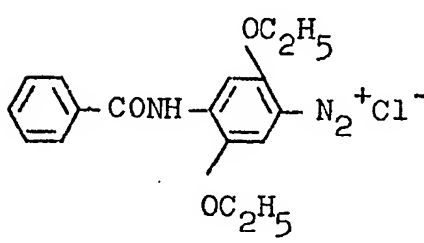
1,5-Diazabicyclo[3,3,3]undecan zugesetzt, während die andere Hälfte keinen Zusatz erhielt. Jede der Lösungen wurde auf Papier aufgebracht und eingetrocknet. Das so erhaltene photoempfindliche Papier wurde unter Verwendung eines Positivdruckgerätes mit einer blauen Fluoreszenzlampe belichtet. Das die Undecanverbindung enthaltende photoempfindliche Papier ergab in der doppelten Geschwindigkeit wie das Vergleichspapier ein schleierfreies Bild.

Beispiel 19

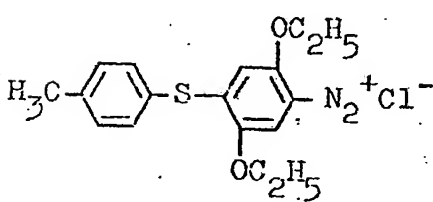
Nach dem Verfahren von Beispiel 18 jedoch unter Verwendung der unten angegebenen Rezepturen wurden photoempfindliche Papiere hergestellt. Nach Belichtung aus einer Entfernung von 20 cm mit einer blauen Fluoreszenzlampe von 20 W erfolgte die Entwicklung mit Ammoniak. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Photolytische Diazoverbindung	Heterocyclische Verbindung	Relative Sensibilität
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$	Keine (Vergleich)	150
	1,4-Diaza[2,2,2]-octan	320
	1,3-Diazaadamantan	280
	2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octan	260
	6-Oxo-1,3-diazaadamantan-5,7-dicarbonsäure	280
	5,7-Di-m-toluy1-1,3-diazaadamantan-6-on	250
	1,5-Diazabicyclo-[3,3,2]decan	290

309841/1024

Photolytische Diazoverbindung	Heterocyclische Verbindung	Relative Sensibilität
	Keine (Vergleich)	200
	1,5-Diazabicyclo- [3,3,3]undecan	390
	2,5,7-Trimethyl- 1,4-diazabicyclo- [2,2,2]octan	390
	5,7-Diphenyl-6-iso- propyl-1,3-diaza- adamantan-6-ol	350
	2,4,6,8,9,10-Hexa- phenyl-1,3,5,7- tetraazaadamantan	330
	6-Methoxy-5,7-bis- (p-methoxyphenyl)- 1,3-diazaadamantan	370
	3,7-Diäthyl-3,7- dinitro-1,5-diaza- bicyclo[3,3,2]decan	390
	Keine (Vergleich)	100
	1,4-Diazabicyclo- [2,2,2]octan	210
	1,3,5,7-Tetraaza- adamantan	180
	3,7,10-Triäthyl- 3,7,10-trinitro- 1,5-diazabicyclo- [3,3,3]undecan	170
	5,6,7-Triphenyl- 1,3-diazaadaman- tan-6-ol	170
	2,4,6,8,9,10-Hexa- 2'-furyl-1,3,5,7- tetraadamantan	160

309841/1024

Photolytische Diazoverbindung	Heterocyclische Verbindung	Relative Sensibilität
	Keine (Vergleich)	60
	1,4-Diazabicyclo- [2,2,2]octan	120
	1,3-Diazaadamantan	130
	1,3,5,7-Tetraaza- adamantan	120
	5,7-Bis-(3,4-di- methoxyphenyl)-1,3- diazadamantan-6-ol	100
	5,7-Bis-(3,4,5-tri- methoxyphenyl)-1,3- diazadamantan-6-on	110

Beispiel 20

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10,0 g p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid, 20,0 g Natrium-2,3-dihydroxynaphthalin-6-sulfonat, 10 g Thioharnstoff und 10 g Diäthylenglykol wurden hergestellt. Dieser Lösung wurden 30 g 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan und 1,0 g Methylenblau sowie 0,1 g Saponin zugesetzt. Diese Lösung wurde auf ein Papier aufgebracht und getrocknet. Das so erhaltene photoempfindliche Papier wurde in engen Kontakt mit einem einseitigen Original gebracht und unter Verwendung eines Druckgerätes für photographisches Papier (zwei 500 W Flutlampen als Lichtquelle) belichtet. Die gesamte Oberfläche des photoempfindlichen Papiers wurde während der Belichtung auf etwa 60°C erwärmt. Danach wurde das Papier 3 Minuten in einem mit Ammoniakdampf gesättigten Glasexsikkator gehalten, wobei ein klares blaues Bild erhalten wurde.

Beispiel 21

Jeder Rezeptur von Beispiel 19 von Diazoverbindung und heterocyclischer Verbindung wurde 1,0 g Methylenblau zugesetzt, und es wur-

309841/1024

de nach dem Verfahren von Beispiel 20 vorgegangen. In jedem Fall wurde ein klares blaues Bild erhalten.

Beispiel 22

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g 4-Benzoylamino-3,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid und 10 g Thioharnstoff wurden hergestellt. Dieser Lösung wurden 30 g 1,5-Diazabicyclo[3,3,3]undecan und 1,0 g Rose Bengal zugesetzt. Die Lösung wurde auf Papier aufgebracht und eingetrocknet. Wie in Beispiel 20 wurde das erhaltene photoempfindliche Papier in engen Kontakt mit einem Original gebracht und wie in Beispiel 20 belichtet und dann in 1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g Natrium-1-naphthol-4-sulfonat, 2,0 g Natriumcarbonat und 25 g Borax eingetaucht und trockengewalzt. Man erhielt ein klares bläulich purpurfarbenes Bild.

Beispiel 23

Nach dem Verfahren von Beispiel 20, jedoch unter Verwendung von Victoria Blue, Crystal Violet, Methylene Green, Methyleneazine, Thionine Blue, Acridine Orange, Acridine Yellow, Cryptocyanine, Alizarine Red S, Erythrosine 2Na, 3,3'-Diäthylthiocarbocyaninjodid, Eryochrome Blue Black R, Bis-(p-dimethylaminobenzal)-azin, Alizarine Cyanine Green GWA und Turquoise NB anstelle von Methyleneblau als Sensibilisator wurden klare Bilder erhalten.

Beispiel 24

Nach dem Verfahren von Beispiel 20, jedoch unter Verwendung von p-(N-Äthyl-N-äthoxyamino)-benzol-diazoniumchlorid, 4-Benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid, p-Phenylaminobenzoldiazoniumsulfat, 4-Äthylthio-2,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid, 4-Diazo-2,5-diäthoxyphenyl-äthylmercaptan und 2,5-Dimethyl-p-diazo-N-phenylanilid anstelle von p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid wurden klare Bilder erhalten.

309841/1024

Beispiel 25

Eine Lösung von 10,0 g Polyvinyliden, 2,0 g Polymethylmethacrylat und 50 ml Methyläthylketon wurde hergestellt. Dieser Lösung wurde eine Lösung von 1,5 g p-Dimethylaminobenzol-diazoniumchlorid-Zinkchlorid-Komplex in 12 ml Methanol zugesetzt. Dann wurde dieser Lösung eine Lösung von 1,0 g 1,4-Diazobicyclo[2,2,2]octan und 0,1 g Rose Bengal in Methanol zugesetzt. Diese Lösung wurde auf eine 75µ dicke Polyesterfolie aufgebracht, so daß ein Überzug von ^{etwa} 10µ Dicke erhalten wurde, und bei einer Temperatur unter 70°C getrocknet. Die so erhaltene Folie wurde in engen Kontakt mit einem Negativmikrofilm gebracht, unter Verwendung eines Gerätes wie in Beispiel 20 belichtet und etwa 1 Sekunde mit einer auf 120°C geheizten Walze verpreßt, wobei leichte Stickstoffvesikularbilder erhalten wurden.

Beispiel 26

In 50%-igem wäßrigem Alkohol wurden 3,0 g Diazoharz, das durch Kondensieren von p-Phenylaminobenzol-diazoniumsulfat mit Paraformaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure an einem kalten und dunklen Platz erhalten war, gelöst. Dieser Lösung wurden 1,0 g 2,5,7-Trimethyl-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan und dann 100 mg Rose Bengal zugesetzt. Diese Lösung wurde auf eine sandgestrahlte Aluminiumplatte aufgebracht und getrocknet. Das so erhaltene photoempfindliche Papier wurde in engen Kontakt mit einem Negativoriginal gebracht und 3 Minuten mit einer 500 W Flutlampe aus einer Entfernung von 50 cm belichtet und dann mit wäßrigem Alkohol entwikkelt, so daß das Diazoharz an den belichteten Stellen gehärtet und eine Offsetdruckplatte erhalten wurde.

Beispiel 27

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 5 g 4-Benzoylamino-3,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid und 10 Thioharnstoff wurden hergestellt. Einer Hälfte dieser wäßrigen Lösung wurden 30 g 2-Mercapto-2-thiazolin zugesetzt, während die andere Hälfte keinen Zusatz erhielt. Jede Lösung wurde auf ein Papier aufgebracht und einge-

309841/1024

trocknet und das Papier wurde unter Verwendung eines Gerätes für Positivpapier mit einer blauen Fluoreszenzlampe belichtet. Das das 2-Mercapto-2-thiazolin enthaltende Papier ergab mit einer Geschwindigkeit, die doppelt so groß war wie bei der Vergleichsprobe, ein schleierfreies Bild.

Beispiel 28

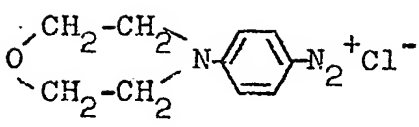
Nach dem Verfahren von Beispiel 27, jedoch unter Verwendung der unten angeführten Rezepturen wurden photoempfindliche Papiere hergestellt. Nach Belichtung mit einer Blaulichtfluoreszenzlampe von 20 W aus einer Entfernung von 20 cm wurden die Papiere mit Ammoniak entwickelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

309841/1024

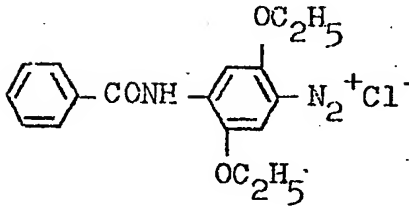
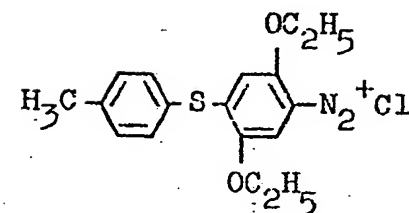
BAD ORIGINAL

Photolytische Diazoverbindung	Verbindung [IV]	Relative Sensibilität
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$	Keine (Vergleich)	150
	2-Mercaptothiazol	340
	2-Propenyl-5-amino- 2-mercaptothiazol	310
	2-Mercapto-4-methyl- 2-thiazolin	320
	2-Mercaptobenzthiazol	300
	1-Methyl-2-mercapto- imidazol	300
	3-Phenyl-5-mercapto- pyrazol	270
	Imidazolidin-2-thion	260
	2-Mercaptobenzimid- azol	300
	2-Mercapto-5,5-di- methyloxazolidin	290
	2-Mercapto-β-naphth- oxazol	280
	2-Mercaptobenzselen- azol	290
	5-Phenyl-2-mercapto- 1,3,4-oxadiazol	300
	2,5-Dimercapto-1,3,4- thiadiazol	300
	4-Amino-3-mercapto- 1,2,4-triazol	300
	3-Thiourazol	270
	5-Mercaptotetrazol	310
	Pyridin-2-thiol	300
	5,6-Dihydro-4H-1,3- thiazin-2-thiol	280
	5-Methoxy-4-pyrimi- din-thiol	290
	2-Mercapto-6- pyrimidinol	270
	8-Mercapto-6-hydroxy- 2-methylpurin	280
	Dithio-p-urazin	290

309841/1024

Photolytische Diazoverbindung	Verbindung [IV]	Relative Sensibilität
	Keine (Vergleich)	200
	4-Phenyl-2-mercaptothiazol	390
	2-Thio-4-thiazolidon	370
	2-Mercapto-6-nitrobenzthiazol	400
	3-Mercapto-1,2-benzisothiazol	400
	2-Mercaptoimidazol	390
	2-Mercapto-4-imidazolcarbonsäure	400
	5-Mercaptopyrazol	420
	4,4,5,5-Tetramethylimidazolidin-2-thion	370
	3-Mercapto-1-phenyl-5-pyrazolon	390
	2-Mercapto-2-oxazolin	400
	7-Chlor-2-mercaptobenzoxazol	410
	2-Mercapto-1,3,4-oxadiazol	400
	3,5-Dimercapto-1,2,4-thiadiazol	400
	3-Mercapto-1,2,4-triazol	370
	5-Mercapto-1-phenyl-1,2,4-triazol	360
	5-Mercapto-1-methyltetrazol	370
	Chinolin-2-thiol	390
	2-Mercapto-4,6,6-trimethyl-6H-1,3-thiazin	390
	1,4-Phthalazinthiol	400
	2,6-Dimethoxy-4-pyrimidinthiol	380

309841/1024

Photolytische Diazoverbindung	Verbindung [IV]	Relative Sensibilität
	keine (Vergleich)	100
	4,5-Dimethyl-2-mercaptotiazol	190
	2-Thio-4-benzyliden-5-thiazolon	200
	1-Phenyl-2-mercaptoimidazol	190
	2-Mercapto-L-histidin	180
	3-Mercaptoindazol	170
	2-Mercapto- α -naphthoselenazol	170
	2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol	180
	4H-3,1-Benzthiazin-2-thiol	200
	4-Methyl-6-mercapto-pyrimidin	200
	4,6-Diamino-2-pyrimidinthiol	200
	keine (Vergleich)	60
	5-Amino-2-mercaptotiazol	130
	2-Mercapto-4-methoxybenzthiazol	120
	2-Mercapto-1-imidazolyl-essigsäure	100
	2-Thio-5-vinyloxazolin	120
	2-Mercaptobenzoxazol	100
	3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol-5-on	100
	5-Nitropyridin-2-thiol	120
	2-Mercapto-5-methoxy-6-pyrimidinol	130
	4-Methyl-6-mercapto-2-pyrimidinol	110
	1,2,3-Benztriazin-4-thiol	100

309841/1024

Beispiel 29

100 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid, 20 g Natrium-2,3-dihydroxynaphthalin-6-sulfonat, 10 g Thioharnstoff und 10 g Äthylenglykol wurden hergestellt. Dieser Lösung wurden 30 g 4-Phenyl-2-mercaptotiazol und 1,0 g Methyleneblau zugesetzt, wonach noch 0,1 g Saponin zugesetzt wurde. Dieses Gemisch wurde auf ein Grundpapier aufgebracht und getrocknet. Die Belichtung erfolgte in engem Kontakt mit einem Original und unter Verwendung eines photographischen Druckgerätes mit zwei Flutlampen von 500 W als Lichtquelle, während gleichzeitig die gesamte Oberfläche des lichtempfindlichen Blattes auf eine Temperatur von etwa 50°C erwärmt wurde.

Anschließend wurde das Papier 3 Minuten in einem mit Ammoniakdampf gesättigten Exsikkator aus Glas gehalten, wobei ein blaues klares Bild erhalten wurde.

Beispiel 30

Nach dem Verfahren von Beispiel 29, jedoch unter Verwendung der in Beispiel 28 angegebenen Kombinationen von Diazoverbindungen mit Verbindungen der allgemeinen Formel [IV] anstelle von p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid und Thioharnstoff und unter Zusatz von 1,0 g Methyleneblau wurden blaue klare Bilder erhalten.

Beispiel 31

1000 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g 4-Benzoylamino-3,5-diäthoxybenzoldiazoniumchlorid und 10 g Thioharnstoff wurden hergestellt.

Dieser Lösung wurden 30 g 5-Mercaptotetrazol und 1,0 g Rose Bengal zugesetzt. Das so erhaltene photoempfindliche Gemisch wurde auf ein Grundpapier aufgebracht und getrocknet. Nach Belichten wie in Beispiel 29 wurde das Papier in eine wäßrige Lösung von 10 g

Natrium-1-naphthol-4-sulfonat, 20 g Natriumcarbonat und 25 g Borax in 1000 ml Wasser getaucht und dann mittels Walzen trocken-gepreßt. Man erhielt ein klares blaues Bild.

Beispiel 32

Nach dem Verfahren von Beispiel 29, jedoch unter Verwendung von Victoria Blue B, Crystal Violet, Methylene Green, Methylene Azine, Thionine Blue, Acridine Orange, Acridine Yellow, Crypto Gyanine, Alizarin red S, Erythrosine 2Na, 3,3'-Diäthylthiocarboxycyanin-jodid, Eryochrom Blue Black R, Bis-(p-dimethylaminobenzal)-azin, Alizarin cyanine green GWA, Signal light und Turquoise NB anstelle von Methylenblau als Sensibilisator wurden klare blaue Bilder erhalten.

Beispiel 33

Nach dem Verfahren von Beispiel 29, jedoch unter Verwendung von p-(N-Äthyl-N-äthoxylamino)-benzol-diazoniumchlorid, 4-Benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid, p-Phenylaminobenzol-diazoniumsulfat, 4-Äthylthio-2,5-diäthoxybenzol-diazoniumchlorid, 4-Diazo-2,5-diäthoxyphenyläthylmercaptan und 2,5-Dimethyl-p-diazo-N-phenylanilid anstelle von p-Dimethylaminobenzol-diazoniumchlorid als Diazoverbindung wurden klare blaue Bilder erhalten.

Beispiel 34

Eine Lösung von 10,0 g Polyvinylidenchlorid und 2,0 g Polymethylmethacrylat in 50 ml Methyläthylketon wurde hergestellt. Dieser Lösung wurden 12 ml einer methanolischen Lösung von 1,5 g p-Dimethylaminobenzol-diazoniumchlorid-Zinkchlorid-Doppelsalz zugesetzt. Anschließend wurde dem Gemisch eine methanolische Lösung von 1,0 g 3-Mercapto-1,2-benzisothiazol und 0,1 g Rose Bengal zugesetzt. Unmittelbar anschließend wurde das Gemisch auf eine Polyesterfolie von 75µ Dicke in solcher Menge aufgebracht, daß der getrocknete Überzug etwa 10µ dick war, und bei einer Temperatur un-

309841/1024

ter 70°C getrocknet.

Die so erhaltene Folie wurde wie in Beispiel 29 belichtet, indem man sie in engen Kontakt mit einem Negativoriginalmikrofilm brachte. Dann wurde die Folie etwa 1 Sekunde mit der auf 120°C geheizten Walze gepreßt, wobei in den belichteten Teilen ein Vesikulardispersionsbild entstand.

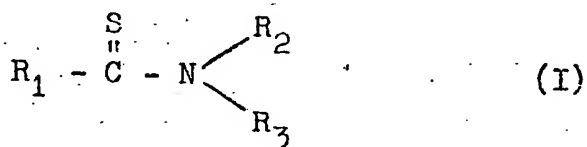
Beispiel 35

In 50%-igem wäßrigem Methanol wurde ein Diazoharz, das durch Kondensation von p-Phenylaminobenzol-diazoniumsulfat mit Paraformaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte und in einem dunklen Raum erhalten war, gelöst. Dieser Lösung wurden 1,0 g 2-Mercaptothiazol und 100 mg Rose bengal zugesetzt. Dieses Gemisch wurde auf eine sandgeblasene Aluminiumplatte aufgebracht und eingetrocknet. Die so erhaltene Platte wurde in engen Kontakt mit einem Negativoriginal gebracht und mit einer 500 W Flutlichtlampe aus einer Entfernung von 50 cm 3-Minuten lang belichtet. Durch Entwicklung mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser wurde durch Aushärten des Diazoharzes in den belichteten Teilen eine Offsetdruckplatte erhalten.

309841/1024

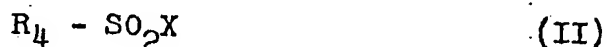
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Diazophotographisches Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Lichtmuster von sichtbarem Licht auf ein diazophotographisches photoempfindliches Material mit einer photoempfindlichen Schicht, die einen Farbstoffsensibilisator, eine Verbindung einer der folgenden allgemeinen Formeln (I) bis (IV):



in der R_1 Alkyl, Alkoxy, Acyl, Aryl, Aryloxy, Aralkyl, Aroyl, Alkylthio, Phenylthio, Amino oder substituiertes Amino bedeutet, und

R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Acyl, Aryl, Aralkyl oder Aroyl bedeuten,



in der X Wasserstoff, ein anorganisches Kation, wie ein metallisches Kation oder ein Ammoniumion, oder ein organisches Kation bedeutet, und

R_4 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

eine heterocyclische Verbindung mit zwei oder drei Stickstoffatomen in einem Ring und mit zwei oder drei Ringen, (III)



(IV)

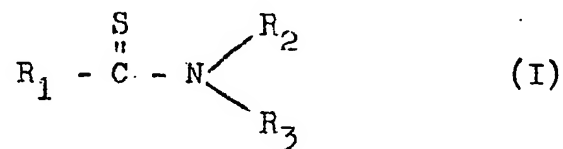
in der Y S, N, O, C oder Se ist,

309841/1024

Z eine gesättigte oder ungesättigte Kette aus zwei oder drei Kohlenstoff- und bzw. oder Stickstoffatomen, die zusammen mit Y und dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet, ist,

und eine photolytische aromatische Diazoverbindung enthält, ^{anwendet} und die photolytische aromatische Diazoverbindung an den entsprechend dem Lichtmuster belichteten Teilen der photoempfindlichen Schicht photolysiert.

2. Diazophotographisches photoempfindliches Material, das durch gekennzeichnet ist, daß es neben einer photolytischen aromatischen Diazoverbindung eine Verbindung einer der allgemeinen Formeln (I) bis (IV):



in der R_1 Alkyl, Alkoxy, Acyl, Aryl, Aryloxy, Aralkyl, Aroyl, Alkylthio, Phenylthio, Amino oder substituiertes Amino bedeutet, und

R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Acyl, Aryl, Aralkyl oder Aroyl bedeuten,



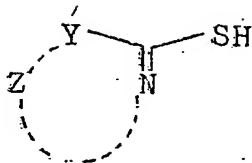
in der X Wasserstoff, ein anorganisches Kation, wie ein metallisches Kation oder ein Ammoniumion, oder ein organisches Kation bedeutet, und

R_4 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

eine heterocyclische Verbindung mit zwei oder (III) drei Stickstoffatomen in einem Ring und mit zwei oder drei Ringen,

309841/1024

BAD ORIGINAL



(IV)

in der Y S, N, O, C oder Se ist,

Z eine gesättigte oder ungesättigte Kette aus zwei oder drei Kohlenstoff- und bzw. oder Stickstoffatomen, die zusammen mit Y und dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet, ist,

enthält.

3. Diazophotographisches photoempfindliches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es noch einen Farbstoffsensibilisator (dye sensitizer) enthält.

309841/1024